# CÁLCULOS DE QUÍMICA ANALÍTICA

Séptima edición (Segunda edición en español)


**Leicester F. Hamilton, S. B.**
Professor of Analytical Chemistry
Emeritus
Massachusetts Institute of Technology

**Stephen G. Simpson, Ph. D.**
Associate Professor of Analytical
Chemistry, Emeritus
Massachusetts Institute of Technology

**David W. Ellis Ph. D.**
Associate Professor of Chemistry
University of New Hampshire

Traducción:

**Luis Rodríguez Terán**

Ingeniero Industrial
Egresado de la Escuela Militar de Ingenieros
Exprofesor de la Escuela Superior
de Ingeniería, Mecánica y Eléctrica

Revisión técnica:

**José Luis Morales**

Ingeniero Químico Industrial
Coordinador General de la División de Ciencias
Básicas en la E.S.I.Q.I.E.
Instituto Politécnico Nacional



**McGRAW-HILL**

**Bogotá • Buenos Aires • Caracas • Guatemala • Lisboa • Madrid**
**México • Nueva York • Panamá • San Juan • Santiago • Sáo Paulo**
Auckland • Hamburgo • Londres • Milán • Montreal • Nueva Delhi
París • San Francisco • Singapur • St. Louis
Sidney • Tokio • Toronto

CÁLCULOS DE QUÍMICA ANALÍTICA

**Prohibida la reproducción total o parcial de esta obra,
por cualquier medio, sin autorización escrita del editor.**

**DERECHOS RESERVADOS © 1988, respecto a la primera edición en español por McGRAW-HILL/INTERAMERICANA DE MEXICO, S.A. DE C.V.**
**Atlacomulco 499-501, Fracc. Industrial San Andrés Atoto**
**53500 Naucalpan de Juárez, Edo. de México**
**Miembro de la Cámara Nacional de la Industria Editorial, Reg. Núm. 1890**

**ISBN 968-451-120-5**

Traducido de la séptima edición en inglés de
CALCULATIONS OF ANALYTIC CHEMISTRY

Copyrigth © MCMLXIX, by McGraw-Hill Book Co., U. S. A.

ISBN 0-07-025733-7

2509876431 LINSA-81 8012345796

Se imprimieron 1000 ejemplares en el mes de septiembre de 1992.
Impreso por: Editorial Presencia Ltda.
Sobre papel fabricado con pulpa de caña de azúcar.
Bogotá, Colombia.

# Prefacio

El mayor cambio en esta edición, comparada con las anteriores, es la considerable cantidad adicional de material sobre los llamados métodos "instrumentales" de análisis. Los temas en este campo que se dieron en ediciones anteriores, como los pertenecientes a diversos métodos electroquímicos, se han revisado y ampliado, y se han introducido muchos métodos ópticos y especializados modernos. En el estudio de estos métodos se ha hecho hincapié en los aspectos matemáticos aplicados al análisis químico cuantitativo.

Como en el caso de temas sobre métodos no instrumentales convencionales, después de los análisis ilustrativos aparecen problemas numéricos con sus respuestas para la mayoría de ellos. También se ha agregado un capítulo sobre la aplicación de los métodos analíticos convencionales para determinar los grupos funcionales orgánicos.

En todo el libro, los signos de los valores numéricos de los potenciales del electrodo se han cambiado con respecto a los que se dieron en la edición anterior y la mayor parte de las reacciones de semicelda no se expresan como oxidaciones sino como reducciones. Parece que estos convencionalismos son aceptados por la mayoría de los químicos.

Debe darse crédito por la mayoría de los métodos instrumentales al profesor Ellis y se agradece al profesor Daggett, de la Universidad de New Hampshire, por sus muchas sugerencias en este campo.

*Leicester F. Hamilton*
*Stephen G. Simpson*
*David W. Ellis*

# Contenido

*Prefacio* V

PRIMERA PARTE ANÁLISIS GENERAL 1

Capítulo 1 Operaciones matemáticas 2
1.1 Divisiones de la Química Analítica 2
1.2 Errores en las mediciones cuantitativas 2
1.3 Precisión y exactitud 3
1.4 Mediciones de precisión 3
1.5 Rechazo de mediciones 5
1.6 Reglas que gobiernan la retención adecuada de cifras significativas 6
1.7 Convencionalismos relativos a la solución de problemas numéricos 8
*Problemas* 9
1.8 Uso de los logaritmos 11
1.9 Uso de la regla de cálculo 12
1.10 Nomogramas 13
*Problemas* 13

Capítulo 2 Ecuaciones químicas 14
2.1 Propósito de las ecuaciones químicas 14
2.2 Tipos de ecuaciones químicas 14
2.3 Ionización de ácidos, bases y sales 15
2.4 Ecuaciones iónicas que no incluyen la oxidación 16
2.5 Número de oxidación 18
2.6 Ecuaciones iónicas de reducción-oxidación (redox) 18
*Problemas* 21

Capítulo 3 Cálculos basados en fórmulas y ecuaciones 24
3.1 Significado matemático de una fórmula química 24
3.2 Pesos fórmula 24
3.3 Significado matemático de una ecuación química 25
3.4 Leyes de los gases 27
*Problemas* 27

Capítulo 4 Concentración de las soluciones 30
4.1 Unidades de concentración 30
4.2 Gramos por unidad de volumen 30

4.3 Composición porcentual 30
4.4 Gravedad específica 31
4.5 Relaciones volumétricas 31
4.6 Soluciones molares y formales 31
4.7 Peso equivalente y solución normal 32
4.8 Cálculos sencillos con equivalentes, miliequivalentes y normalidad 33
*Problemas* 36

**Capítulo 5 Reacciones y constantes de equilibrio** 39
5.1 Ecuaciones termoquímicas 39
*Problemas* 41
5.2 Efecto de la concentración en la velocidad de reacción 43
5.3 Reacciones de primer orden 43
5.4 Reacciones de segundo orden 45
5.5 Reacciones de orden superior 47
5.6 Efecto de la temperatura en la velocidad de reacción 47
5.7 Efecto de un catalizador en la velocidad de reacción 47
*Problemas* 48
5.8 Principio de acción de las masas 50
5.9 Constante del producto iónico del agua 52
5.10 Valor del pH 52
*Problemas* 54
5.11 Constante de ionización 54
5.12 Efecto del ion común. Solución reguladora 56
5.13 Principio de Le Châtelier 58
5.14 Ionización de ácidos polibásicos. Equilibrios simultáneos 59
5.15 Actividad y coeficientes de actividad 61
5.16 Constantes de disociación de iones complejos 63
*Problemas* 64
5.17 Producto de solubilidad 67
5.18 Precipitación fraccionaria 71
*Problemas* 72
5.19 Aplicación de las soluciones reguladoras en separaciones analíticas 75 75
5.20 Control de la acidez en las precipitaciones de sulfuro de hidrógeno 77
5.21 Separaciones por medio de la formación de iones complejos 78
*Problemas* 79

**Capítulo 6 Potenciales redox** 82
6.1 Relación de la corriente eléctrica con las reacciones de reducción-oxidación (redox) 82
6.2 Potencial del electrodo estándar 82
6.3 Potenciales formales 85
6.4 Reglas para escribir ecuaciones para reacciones de semiceldas 85
6.5 Ecuaciones redox en términos de las reacciones de semicelda 86
6.6 Cálculo de un potencial de electrodo a partir de otros potenciales electródicos 88
6.7 Relación entre el potencial del electrodo y la concentración 88
6-8 Cálculo del punto hasta el cual una reacción redox tiene lugar
6.9 Cálculo de una constante de equilibrio a partir de potenciales del electrodo 92
*Problemas* 93

SEGUNDA PARTE ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO 99

Capítulo 7 Balance químico 100
7.1 Sensibilidad del balance químico 100
7.2 Métodos de pesada 100
7.3 Conversión del peso en el aire a peso en el vacío 101
7.4 Calibración de las pesas 103
*Problemas* 105

Capítulo 8 Cálculos de análisis gravimétricos 107
8.1 Ley de las proporciones definidas aplicada a los cálculos de análisis gravimétricos 107
8.2 Factores gravimétricos 108
8.3 Cálculo de porcentajes 109
*Problemas* 110
8.4 Cálculo de los pesos atómicos 112
*Problemas* 113
8.5 Cálculos en los que interviene una muestra en peso como factor 113
*Problemas* 114
8.6 Cálculo del volumen de un reactivo requerido para una reacción dada 115
8.7 Cálculo de la concentración de una mezcla reactiva 117
*Problemas* 119
8.8 Métodos gravimétricos indirectos 123
*Problemas* 125

Capítulo 9 Cálculos a partir de porcentajes deducidos 128
9.1 Cálculos que requieren la eliminación o introducción de un constituyente 128
9.2 Casos en que ocurren simultáneamente la volatilización y la oxidación o reducción 129
*Problemas* 130
9.3 Cálculo de fórmulas moleculares a partir de análisis químicos 132
9.4 Cálculo de la fórmula empírica de un mineral 135
9.5 Cálculo de la fórmula de un mineral que muestra remplazamiento isomórfico 136
*Problemas* 137

TERCERA PARTE ANÁLISIS VOLUMÉTRICO 141

Capítulo 10 Calibración de instrumentos de medición 142
10.1 Instrumentos de medición en análisis volumétrico 142
10.2 Cálculo del volumen real 142
*Problemas* 144

Capítulo 11 Métodos de neutralización (acidimetría y alcalimetría) 146
11.1 Divisiones del análisis volumétrico 146
11.2 Pesos equivalentes en los métodos de neutralización 146
*Problemas* 148
11.3 Normalidad de una solución preparada mezclando componentes similares 149
*Problemas* 149

11.4 Relación volumen-normalidad-miliequivalente 150
11.5 Cómo ajustar una solución a una normalidad deseada 150
*Problemas* 151
11.6 Relaciones de volumen y normalidad entre soluciones reaccionantes 152
*Problemas* 153
11.7 Determinación de la normalidad de una solución 153
11.8 Conversión de datos a miliequivalentes 155
*Problemas* 155
11.9 Cálculo del porcentaje de pureza a partir de los valores de titulación 158
11.10 Métodos volumétricos indirectos 160
*Problemas* 161
11.11 Problemas en los cuales el volumen de la titulación tiene una relación dada con el porcentaje 163
*Problemas* 164
11.12 Cómo determinar la proporción en la cual los componentes están presentes en una mezcla 165
11.13 Análisis del ácido sulfúrico fumante 166
*Problemas* 168
11.14 Indicadores 169
11.15 Punto de equivalencia 171
11.16 Cambio de la concentración de iones hidrógeno durante las titulaciones 171
11.17 Cálculo del grado de hidrólisis de una sal 177
*Problemas* 177
11.18 Titulación del carbonato de sodio 180
11.19 Análisis que requieren el uso de dos indicadores 181
11.20 Relación de los volúmenes de titulación con la composición de la muestra 184
*Problemas* 185
11.21 Análisis de las mezclas de fosfatos 187
*Problemas* 188

**Capítulo 12 Métodos redox (oxidimetría y reductimetría)** 190
12.1 Principios fundamentales 190
12.2 Pesos equivalentes de los agentes oxidantes y reductores 190
12.3 Cálculos de los procesos redox 195
*Problemas* 195
12.4 Proceso del permanganato 197
12.5 Proceso del dicromato 202
12.6 Proceso del sulfato cérico o del cerato 203
*Problemas* 204
12.7 Proceso yodimétrico 212
*Problemas* 215
12.8 Proceso del yodato 220
12.9 Proceso del bromato 221
*Problemas* 221

**Capítulo 13 Métodos por precipitación (precipitometría)** 224
13.1 Pesos equivalentes en los métodos por precipitación 224
*Problemas* 226

Capítulo 14 Métodos por formación de iones complejos (complejometría) 229
14.1 Pesos equivalentes en los métodos complejométricos 229
14.2 Reactivos quelatos orgánicos 231
*Problemas* 233

CUARTA PARTE MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS 237

Capítulo 15 Métodos electrolíticos 238
15.1 Electrólisis 238
15.2 Ley de Ohm 238
15.3 Leyes de Faraday 239
15.4 Potenciales de descomposición 243
15.5 Polarización y sobrepotencia 243
15.6 Separaciones electrolíticas 244
15.7 Electrólisis de potencial controlado 245
*Problemas* 247

Capítulo 16 Titulaciones potenciométricas 251
16.1 Titulaciones acidimétricas potenciométricas 251
16.2 Electrodo de quinhidrona 252
16.3 Electrodo de antimonio 254
16.4 Electrodo de vidrio 254
16.5 Titulaciones ácido-básicas no acuosas 254
16.6 Titulaciones redox potenciométricas 255
16.7 Potenciales de semicelda en el punto de equivalencia en titulaciones redox 256
16.8 Titulaciones potenciométricas por precipitación 260
16.9 Electrodos de iones específicos 261
*Problemas* 261

Capítulo 17 Titulaciones conductométricas 268

17.3 Titulaciones acidimétricas conductométricas 269
17.4 Titulaciones conductométricas por precipitación 272
17.5 Otras titulaciones conductométricas 272
17.6 Aparato para la titulación conductométrica 273
17.7 Titulaciones con alta frecuencia 274
*Problemas* 274

Capítulo 18 Polarografía. Titulaciones amperimétricas. Cronopotenciometría 278
18.1 El principio polarográfico 278
18.2 Procedimientos polarográficos analíticos 281
18.3 Titulaciones amperimétricas 283
18.4 Cronopotenciometría 284
*Problemas* 285

Capítulo 19 Titulaciones culombimétricas 289
19.1 Principios fundamentales de la culombimetría 289
*Problemas* 290

QUINTA PARTE MÉTODOS ÓPTICOS DE ANÁLISIS 293

Capítulo 20 Métodos de absorción 294
20.1 Principios 294
*Problemas* 298
20.2 Titulaciones fotométricas 300
*Problemas* 301
20.3 Espectrofotometría de precisión 302
*Problemas* 302
20.4 Evaluación de las propiedades físicas mediante datos espectrofotométricos 303
*Problemas* 305
20.5 Absorción en la región infrarroja 307
*Problemas* 309
20.6 Absorción atómica 311
*Problemas* 312

Capítulo 21 Métodos de emisión 313
21.1 Fotometría de la flama 313
*Problemas* 315
21.2 Espectroscopia de emisión 316
*Problemas* 318
21.3 Fluorescencia y fosforescencia 321
*Problemas* 323

Capítulo 22 Métodos por rayos X 326
22.1 Principios 326
22.2 Absorción 327
22.3 Emisión 328
*Problemas* 330

Capítulo 23 Resonancia magnética nuclear 333
23.1 Principios 333
*Problemas* 335

Capítulo 24 Espectrometría de masa 338
24.1 Principios 338
24.2 Aplicaciones 342
*Problemas* 346

Capítulo 25 Refractometría y polarimetría 349
25.1 Refractometría 349
*Problemas* 350
25.2 Polarimetría 350
*Problemas* 351

SEXTA PARTE MÉTODOS ESPECIALIZADOS 353

Capítulo 26 Métodos radioquímicos 354
26.1 Estadística de conteo 354
*Problemas* 355

26.2 Vida media 356
*Problemas* 357
26.3 Aplicaciones analíticas 357
*Problemas* 359
26.4 Análisis de activación 360
*Problemas* 362

**Capítulo 27 Métodos térmicos** 364
27.1 Termogravimetría Análisis termogravimétricos (*ATG*) 364
27.2 Análisis térmicos diferenciales (ATD) 364
27.3 Titulaciones termométricas 365
*Problemas* 366

**Capítulo 28 Métodos cinéticos** 369
28.1 Principios 369
*Problemas* 371

**Capítulo 29 Métodos de extracción** 374
29.1 Ley de la distribución 374
*Problemas* 376

**Capítulo 30 Métodos cromatográficos** 379
30.1 Cromatografía de columna (adsorción) 379
30.2 Cromatografía de columna (partición) 380
30.3 Cromatografía del papel y de las capas delgadas 381
30.4 Cromatografía de gases (gas-líquido y gas-sólido) 384
30.5 Cromatografía de intercambio iónico 387
*Problemas* 388

**Capítulo 31 Análisis volumétrico-gaseoso** 392
31.1 Leyes fundamentales de los gases 392
31.2 Corrección por vapor de agua 393
31.3 Análisis volumétrico gaseoso 394
31.4 Métodos de absorción 395
31.5 Métodos de combustión 396
*Problemas* 399

**Capítulo 32 Determinaciones de grupos funcionales** 404
32.1 Aplicaciones de los procedimientos inorgánicos a las determinaciones orgánicas 404
*Problemas* 404

SÉPTIMA PARTE DETERMINACIONES ANALÍTICAS COMUNES 409

OCTAVA PARTE PROBLEMAS DIVERSOS 429

I Análisis cualitativo 430

II Análisis cuantitativo 434
Agua. Peróxido de hidrógeno 434

Sodio. Potasio 435
Amonio. Amoniaco. Nitrógeno 435
Plata. Mercurio. Oro. Metales de platino 436
Halógenos. Ácidos halógenos. Cianuro. Tiocianato 437
Bario. Estroncio. Calcio. Magnesio 437
Piedra caliza. Cal. Cemento 438
Hierro. Aluminio. Berilio. Titanio. Zirconio 438
Cerio. Torio. Uranio. Bismuto. Boro 440
Cobre. Plomo. Zinc. Cadmio. Latón 441
Estaño. Antimonio. Arsénico 443
Carbono. Dióxido de carbono. Silicio. Tungsteno. Molibdeno 443
Cromo. Vanadio 444
Manganeso. Cobalto. Níquel 445
Fósforo 446
Oxígeno. Azufre. Selenio 447
Análisis generales y técnicos 450

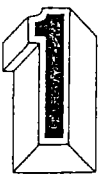
NOVENA PARTE RESPUESTAS A LOS PROBLEMAS 455

Apéndice 467

Índice 489

# PRIMERA PARTE

## Análisis General



# Operaciones Matemáticas

## 1-1 Divisiones de la Química Analítica

La Química Analítica se divide generalmente en análisis cualitativo y análisis cuantitativo. Por medio del análisis cualitativo se analiza un compuesto o una mezcla para determinar los constituyentes o componentes que están presentes; por medio del análisis cuantitativo se analiza un compuesto o una mezcla para determinar las proporciones en que los constituyentes o compuestos están presentes.

Los cálculos en análisis cualitativo se limitan, en su mayoría, a los que se refieren a las constantes de equilibrio y a las relaciones simples entre pesos y volúmenes. Los cálculos en análisis cuantitativo son más extensos y se basan en datos numéricos que se obtienen a partir de cuidadosas mediciones de masas y volúmenes de las sustancias químicas.

## 1-2 Errores en las mediciones cuantitativas

En el análisis cuantitativo, así como en otros campos de la ciencia, los datos numéricos y los resultados numéricos que se obtienen, están sujetos a errores y mediciones independientes de la misma cantidad; aunque cuando se realizan en condiciones aparentemente idénticas, normalmente difieren en cierto grado.

Los errores pueden clasificarse como *errores determinados* y *errores ocasionales*.

Los errores determinados son los que persisten de una manera definida y en un grado fijo de una determinación a otra y son de tal naturaleza que sus magnitudes pueden determinarse y sus efectos pueden eliminarse o por lo menos reducirse en su mayor parte.

Estos errores incluyen: (1) *errores instrumentales*, un ejemplo de los cuales es el error originado por el uso de una balanza con brazos de longitudes diferentes; (2) *errores personales*, como los originados por la determinación de un cambio de color con demasiado retraso; (3) *errores de método*, como el originado por la presencia de una sus-

tancia extraña en el peso de un precipitado. Los errores determinados pueden corregirse normalmente por calibraciones u otros medios experimentales.

Los *errores ocasionales* son los que se encuentran, más o menos, fuera del control del observador y tienen signos y magnitudes determinadas solamente por casualidad. Pueden ser originados por factores como las fluctuaciones en presión y temperatura, impericia del observador para estimar correctamente las fracciones de divisiones marcadas y por cansancio óptico. Estos errores se caracterizan porque pueden ocurrir en forma tanto positiva como negativa. Por esta razón, el valor más probable que puede tomarse es la media aritmética de los resultados numéricos de una serie de observaciones similares sujetas sólo a errores ocasionales.

## 1-3 Precisión y exactitud

La *precisión* de un valor numérico es el grado de concordancia entre dicho valor y otros valores obtenidos, en esencia bajo las mismas condiciones. La *exactitud* de un valor numérico es el grado de concordancia entre ese valor y el valor verdadero. Puesto que el valor verdadero sólo se conoce dentro de ciertos límites, la exactitud de un valor tampoco se conoce sino dentro de esos límites. Un valor numérico puede tener un alto grado de precisión y, sin embargo, un bajo grado de exactitud debido al efecto de uno o varios errores determinados que no han sido establecidos o no se han corregido.

La diferencia entre dos valores numéricos puede expresarse como la *diferencia absoluta* o la *diferencia relativa* (esta última, expresada normalmente en partes por millar). La diferencia absoluta entre los valores 2.431 y 2.410 es 0.021; la diferencia relativa es $\frac{0.021}{2.4\cdots} \times 1\,000 = 8.7$ partes por millar (= 8.7 p.p.millar).

La diferencia absoluta entre un resultado numérico y el valor verdadero es el *error absoluto* del resultado; la diferencia relativa entre un resultado numérico y el valor verdadero es el *error relativo* del resultado. En el caso anterior, si 2.431 es el valor verdadero, el error absoluto de 2.410 es 0.021 y su error relativo es de 8.7 p.p.millar.

## 1-4 Mediciones de precisión

En una serie de determinaciones independientes de una cantidad dada, si los errores determinados se han eliminado efectivamente o corregido, el promedio o la *media* de los valores numéricos obtenidos puede tomarse como el valor más probable de la serie y una medida del grado de precisión de este valor medio puede considerarse como una medida del grado de limitación del que el resultado puede diferir del valor verdadero, desconocido. Esto es, por tanto, una medida de la *seguridad* del resultado.

Supóngase que en una serie de determinaciones independientes de una cantidad dada sólo existen errores ocasionales y que se han obtenido los siguientes nueve valores:

| | | |
|---|---|---|
| 31.62 | 31.76 | 31.60 |
| 31.47 | 31.71 | 31.60 |
| 31.64 | 31.53 | 31.71 |

El valor medio ($\bar{X}$) se obtiene dividiendo la suma de los valores individuales entre el número de mediciones ($n$) hechas. En el caso de un gran número de valores, se permite expresar la media con una cifra significativa más que las que se dan en los valores individuales. En el caso mencionado, la media es 31.627. La diferencia entre cualquiera de los valores y esta media es la desviación ($x_i$) de ese valor con respecto a la media. En el mismo ejemplo, las desviaciones (sin importar el signo) son:

| | | |
|---|---|---|
| 0.007 | 0.133 | 0.027 |
| 0.157 | 0.083 | 0.027 |
| 0.013 | 0.097 | 0.083 |

La *desviación promedio* ($d$) de una *medición simple* es la media de las desviaciones de todas las mediciones individuales:

$$d = \frac{\Sigma x_i}{n}$$

donde $\Sigma x_i$ es la suma de las desviaciones individuales a partir de la media. En este caso, la desviación promedio es 0.070 y representa la cantidad por medio de la cual una medición independiente promedio de la serie puede diferir del valor más probable.

Sin embargo, a veces es más importante reconocer la precisión o seguridad de la media que la de las mediciones de los componentes. Puede demostrarse que la *desviación promedio (D) de la media* es numéricamente igual que la desviación promedio de una sola medición dividida entre la raíz cuadrada del número de mediciones realizadas:

$$D = \frac{d}{\sqrt{n}}$$

En el caso anterior, la desviación promedio de la media es $0.070/\sqrt{9} = 0.023$.

La *desviación estándar* se utiliza a menudo como una medición de precisión y se considera más segura que la desviación promedio. La *desviación estándar (s)* de una *medición simple*[1] se encuentra calculando la raíz cuadrada del cociente que resulta de dividir la suma de los cuadrados de las desviaciones individuales entre el número de mediciones menos uno:

[1] En análisis de métodos estadísticos se usa el símbolo $\mu$ para el valor medio de una serie *infinita* de mediciones, $\delta$ para la correspondiente desviación promedio y $\sigma$ para la correspondiente desviación estándar.

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma(x_i)^2}{n-1}}$$

En el caso citado, la desviación estándar de una sola medición es

$\sqrt{\frac{(0.007)^2 + (0.157)^2 + \cdots}{8}} = 0.091$, y la *desviación estándar* ($S$) *de la media* es $0.091/\sqrt{9} = 0.030$. Este número sirve para indicar la seguridad de la media y no implica que el valor verdadero deba caer necesariamente dentro de los límites de $31.627 - 0.030$ y $31.627 + 0.030$. Muchos autores en este campo consideran el doble del valor de la desviación estándar de la media como una indicación de los límites "razonables" dentro de los cuales puede estar el valor verdadero. De acuerdo con esto, en el caso citado (y en ausencia de errores determinados), puede esperarse que el valor verdadero caiga dentro de los límites de $31.627 - 0.060$ ($= 31.567$) y $31.627 + 0.060$ ($= 31.687$).

En una serie de mediciones de la misma cantidad, a veces se toma el *valor de la mediana* en vez del valor medio, para representar el valor más probable. Este valor de la mediana, o mediana de una serie de lecturas, es la lectura de tal magnitud, que el número de lecturas que tengan un valor numérico mayor es igual que el número que tiene un valor menor. Es el valor que se encuentra a la mitad de una serie ordenada en forma creciente o decreciente. En la serie de nueve valores dados en la primera parte de esta sección, la mediana es 31.62, puesto que hay cuatro valores mayores que 31.62 y cuatro valores menores que 31.62. En una serie que contenga un número par de valores, la media de los dos "valores de enmedio" se toma como la mediana.

## 1-5 Rechazo de mediciones

En una serie de mediciones similares sucede a veces que uno (o más) de los valores numéricos queda considerablemente fuera de los demás y se intenta rechazarlo para establecer el valor medio. Se han propuesto varias reglas para determinar si se justifica o no tal rechazo desde el punto de vista de la probabilidad matemática.

Una regla es la siguiente: omítase el valor dudoso y determínese por el procedimiento normal la media y la desviación promedio de los valores que quedaron. El rechazo puede considerarse justificado matemáticamente, si la desviación del valor sospechoso con respecto a la media es, por lo menos, cuatro veces la desviación promedio de los valores qué quedaron; esto es, si

$$x_i \geq 4d$$

Muchos autores se ajustan al estricto requerimiento de $x_i \geq 2\frac{1}{2}d$,, pero en este libro no se aplica esta regla. En todo caso, el error del valor rechazado se llama *error de rechazo*.

Como un ejemplo, supóngase que en la serie de la sección anterior hubiese un décimo valor de 31.34. La desviación de este bajo valor sospechoso con res-

pecto a la media es 31.627 — 31.34 = 0.287. Esto es más de cuatro veces 0.070. Entonces, el rechazo queda justificado.

## 1-6 Reglas que gobiernan la retención adecuada de cifras significativas

En la mayoría de los análisis químicos de rutina se hacen relativamente pocas lecturas independientes o determinaciones, de manera que las mediciones numéricas de precisión no se usan con frecuencia. En tales casos la precisión de un valor numérico queda mejor indicada por el número de cifras significativas que se usan para indicar ese valor. Aunque esto sólo da una idea aproximada de la precisión del resultado, es importante.

Las siguientes definiciones y reglas son aplicables a todos los cálculos en Química Analítica.

*Número* es la expresión de una cantidad.

*Cifra* o *dígito* es cualquiera de los caracteres 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, que, solos o en combinación, sirven para expresar números.

*Cifra significativa* es un dígito que denota el grado de cantidad en el lugar en donde se encuentra. En el caso del número 243, las cifras significan que hay dos centenas, cuatro decenas y tres unidades y, por tanto, todas las cifras son significativas. La cifra 0 se usa de dos maneras: puede usarse como cifra significativa, o utilizarse simplemente para localizar el punto decimal. Es cifra significativa, cuando indica que la cantidad en el lugar en que se encuentra está más cerca del 0 que cualquier otro valor. Así, puede encontrarse que el peso de un crisol es 10.603 g. en cuyo caso todas las cinco cifras, incluyendo los ceros, son significativos. Si se encuentra que el peso del crisol en gramos es de 10.610, significa que el peso como se midió se encuentra más cerca de 10.610 que de 10.609 o 10.611 y ambos ceros son significativos.

Por análisis, se encuentra que el peso de las cenizas de un papel filtro determinado es de 0.00003 g. Aquí los ceros no son significativos, sino que únicamente sirven para indicar que la cifra 3 se encuentra en el quinto lugar a la derecha del punto decimal. Todos los demás caracteres, excepto los dígitos, podrían servir para este propósito. Lo mismo es válido para el valor de 356 000 pulg cuando se quiere indicar que la distancia entre dos puntos dados se ha medido con instrumentos con una exactitud hasta la tercera cifra solamente. Los ceros no son significativos. Para evitar confusiones, este valor debería escribirse $3.56 \times 10^5$ pulg. Si la distancia ha sido medida hasta la centésima más próxima, debería escribirse $3.560 \times 10^5$ pulg.

*Regla 1.* Consérvese tantas cifras significativas en un resultado y en datos en general, hasta que se tenga la primera cifra de incertidumbre. (Para trabajos muy minuciosos con computaciones longitudinales, a veces se conservan dos cifras de incertidumbre.) Así, el valor de 25.34, que representa la lectura de una bureta ordinaria, contiene el número apropiado de cifras significativas, ya que el dígito 4 se obtiene estimando una división no graduada de la escala y es, sin lugar a dudas, incierta.

*Regla 2.* Cuando se rechazan cifras inexactas e intrascendentes, auméntese en 1 la última cifra que se conserve si la siguiente cifra que se rechaza es 5 o mayor. Así, al rechazar o eliminar la última cifra del número 16.279, el nuevo valor será de 16.28.

*Regla 3.* Al sumar o restar un número de cantidades, auméntense las cifras significativas en cada término y en la suma o diferencia únicamente hasta el punto correspondiente a la cifra de incertidumbre que se encuentre más alejada a la izquierda con respecto al punto decimal.

Por ejemplo, la suma de los tres términos 0.0121, 25.64 y 1.05782, basándose en que la última cifra en cada uno es incierta, es

$$\begin{array}{r} 0.01 \\ 25.64 \\ 1.06 \\ \hline 26.71 \end{array}$$

*Regla 4.* En la multiplicación o en la división el porcentaje de precisión del producto o cociente no puede ser mayor que el porcentaje de precisión del factor menos preciso que entra en la operación. Por tanto, en cálculos en que intervienen las multiplicaciones o divisiones, o ambas, reténganse tantas cifras significativas en cada factor y en el resultado numérico como las que contiene el factor con el mayor porcentaje de desviación. En la mayoría de los casos, pueden retenerse tantas cifras significativas en cada factor y en el resultado, como las que contiene el factor con el menor número de cifras significativas.

Por ejemplo, el producto de los tres términos 0.0121, 25.64 y 1.05782, suponiendo que la última cifra de cada uno es incierta, es

$$0.0121 \times 25.6 \times 1.06 = 0.328$$

ya que, si se supone que el primer término tiene una variación de 1 en el último lugar, también tiene una desviación real de 1 unidad cada 121 unidades y su desviación porcentual sería $\frac{1}{121} \times 100 = 0.8$. De igual forma, la desviación porcentual del segundo término sería $\frac{1}{2\,564} \times 100 = 0.04$, y la del tercer término sería $\frac{1}{105\,782} \times 100 = 0.0009$. El primer término, que tiene la desviación porcentual mayor gobierna, por tanto, el número de cifras significativas que pueden retenerse apropiadamente en el producto, ya que dicho producto no puede tener una precisión mayor que el 0.8%. Esto es, el producto puede variar en 0.8 partes por cada 100 o por casi tres partes de cada 328. La última cifra del producto, como se expresa arriba con tres cifras significativas es, por tanto, dudosa y el número adecuado de cifras significativas se ha conservado.

*Regla 5.* Los cálculos que no requieren de una precisión de más de 0.25% pueden hacerse con una regla de cálculo de 10 pulg. Para mayor precisión deben usarse tablas de logaritmos o máquina calculadora.

*Regla 6.* Cuando se usan logaritmos para los cálculos de multiplicación o división, consérvense tantas cifras en la mantisa del logaritmo de cada factor como las que contienen en los propios factores según la regla 4. Así, en la solución del ejemplo de la regla 4, los logaritmos de los factores se expresan como sigue:

$$\begin{aligned} \log 0.0121 &= 8.083 - 10 \\ \log 25.64 &= 1.409 \\ \log 1.05782 &= \underline{0.024} \\ & \quad 9.516 - 10 = \log 0.328 \end{aligned}$$

En este caso se obtiene el mismo resultado numérico con una regla de cálculo de 10 pulg.

## 1-7 Convencionalismos relativos a la solución de problemas numéricos

En el cálculo de resultados numéricos a partir de datos químicos que han sido obtenidos en condiciones y por métodos conocidos, no debe haber dificultad en determinar una estimación aproximada de la precisión de los diversos factores y de los resultados obtenidos. En el caso de problemas numéricos que no se acompañan de datos que muestren las condiciones según las cuales se hicieron las diversas mediciones o la precisión de los valores dados, la retención del número adecuado de cifras significativas en los resultados finales puede ser objeto de un juicio considerable. En tales casos, las reglas anteriores están sujetas a modificación, pero en cualquier caso el sentido común y el juicio para usarlas de ninguna manera les quita su valor.

En la solución de problemas en este libro, puede suponerse que los datos proporcionados se apegan a la regla 1 mencionada. En problemas que contienen expresiones como "una muestra de 2 gramos", "una pipeta con 25 ml" o "una solución décimo-normal" puede suponerse que el peso de la muestra, el volumen de la pipeta y la normalidad de la solución se conocen con una precisión tan grande por lo menos como la de los otros factores contenidos en el problema

También debe recordarse que los pesos atómicos de los elementos se conocen sólo hasta un número limitado de cifras significativas y en ausencia de datos más amplios puede suponerse que los valores normalmente dados en las tablas atómicas se apegan a la regla 1 mencionada, hasta el punto de que la última cifra en cada uno es dudosa. Se infiere, por tanto, que debe darse la misma atención a la precisión de los pesos atómicos y formulares incluidos en los cálculos como a la precisión de cualquier otro dato.

A menudo sucede que los cálculos independientes a partir de datos dados dan resultados que difieren en una o dos unidades en la última cifra significativa retenida. Esto se debe, en general, al hecho de que las cifras han sido rechazadas o eliminadas en los diversos pasos de las operaciones realizadas, pero esto no tiene gran importancia, puesto que, si se expresa adecuadamente, la última cifra significativa del resultado es, de todas formas, dudosa.

Las determinaciones analíticas se realizan, en general, por duplicado o triplicado. En la mayoría de los problemas de este libro, sin embargo, se dan datos que

aparentemente cubren una sola determinación. Puede suponerse que tales valores representan valores medios obtenidos a partir de varias determinaciones.

## PROBLEMAS

(Los problemas cuyas respuestas aparecen en la novena parte están marcados con asterisco.)

*1-1. ¿Cuántas cifras significativas contienen cada uno de los siguientes valores: (*a*) $2.20 \times 10^{-9}$, (*b*) 5,000.002, (*c*) $2.010 \times 10^{5}$?

*1-2. Dé el peso formular del $OsCl_4$ a tal grado de precisión como pueda asegurarse por los pesos atómicos incluidos.

*1-3. Exprese la velocidad de la luz, 186 000 mi/s, de tal forma que se indique que ha sido medida a las 100 mi/s más cercanas.

*1-4. Un mineral contiene 33.79% de $Fe_2O_3$. Determinaciones dobles dan 33.80 y 34.02% y se conoce el valor medio de ellos. (*a*) ¿En cuántas p.p. millar difieren los valores duplicados uno del otro? (*b*) ¿Cuál es el valor medio? (*c*) ¿Cuál es el error absoluto? (*d*) ¿Cuál es el error relativo en p.p. millar?

*1-5. Dos analistas por separado analizan por duplicado cierto acero para determinar el porcentaje de azufre. Cada uno utiliza 3.5 g pesados al 0.1 g más cercano. Un analista encuentra 0.042 y 0.041 para los valores duplicados; el otro, 0.04199 y 0.04101. (*a*) ¿Por cuántas p.p. millar concuerdan los porcentajes duplicados en cada caso? (*b*) ¿El segundo analista es justo en su resultado?

*1-6. ¿Cuál es el valor más bajo de dos valores si el valor más alto es 168.1 y la diferencia relativa entre ellos es de 6.5 p.p. millar?

*1-7. Los siguientes seis resultados independientes se obtuvieron para la normalidad de una solución: 0.2562, 0.2566, 0.2565, 0.2560, 0.2568 y 0.2566. Un séptimo valor, menor que los otros fue justificadamente rechazado de acuerdo con la regla dada en el texto para un error de rechazo. (*a*) ¿Cuál es el valor más alto que el resultado rechazado podría tener? (*b*) ¿Cuál es la desviación promedio de los resultados retenidos? (*c*) ¿Cuál es la desviación estándar de la media de los resultados retenidos? (*d*) ¿Por cuántas p.p. millar difiere la media de la mediana?

*1-8. En once análisis, aplicando el mismo método, encontraron el porcentaje de proteína de cierto cereal. Los valores encontrados fueron: 22.62, 22.73, 22.75, 22.78, 22.79, 22.83, 22.84, 22.87, 22.87, 22.92, 22.94, y éstos fueron examinados para establecer el valor más probable. (*a*) De acuerdo con el criterio dado en el texto, ¿el rechazo del primer valor (22.62) es justificable sobre la base de que incluya un error de rechazo? (*b*) ¿Cuáles son las dos mediciones de desviación que establecen esta decisión? (*c*) ¿Cuál es el valor medio de los 11 resultados? (*d*) ¿Cuál es la desviación promedio de la media? (*e*) ¿Cuál es la desviación estándar de la media? (*f*) ¿Cuál es el valor de la mediana? (*g*) ¿Cuál es la diferencia relativa entre los valores más alto y más bajo encontrados? (*h*) Suponiendo que la media es el valor verdadero, ¿cuál es el error relativo del menor valor encontrado?

*1-9. Se requiere resolver la siguiente operación:

$$(1.276 \times 0.00047) + (1.7 \times 10^{-4}) - (0.0021764 \times 0.0121)$$

cada término es incierto en su última cifra significativa. (*a*) ¿Debe aplicarse la aritmética, la regla de cálculo o los logaritmos en las multiplicaciones? (*b*) ¿Cuál es la respuesta numérica?

*1-10. Por análisis duplicado se ha encontrado que un valor es de 0.1129 y 0.1133. Hay que multiplicar respectivamente por 1.36 (la última cifra es dudosa) y el producto debe sustraerse del valor 0.93742, el cual ha sido medido muy exactamente. Exprese el resultado con el número adecuado de cifras significativas.

1-11. ¿Cuántas cifras significativas están implicadas en cada uno de los siguientes valores: (*a*) $16 \times 10^3$, (*b*) $16.00 \times 10^3$, (*c*) $1.60 \times 10^{-2}$?

1-12. En la siguiente multiplicación, la última cifra en cada uno de los tres factores es incierta: $2.0000 \times 0.30 \times 500 = 300.00$. (*a*) En el producto como se da, ¿cuántas cifras deben rechazarse como innecesarias? (*b*) Exprese el resultado indicando el número correcto de cifras significativas.

1-13. Dé el peso formular del $Pd(NH_3)_2(OH)_2$ al alto grado de precisión como se garantiza por los pesos atómicos incluidos.

1-14. Un libro sobre Astronomía da el diámetro polar de la tierra como de 7 900.0 millas. (*a*) ¿Qué precisión en la medición implica este valor? (*b*) Si la medición se realizó a las 10 millas más cercanas solamente, ¿cómo debía haberse expresado el valor para indicar este hecho?

1-15. Suponiendo que cada término es incierto en su última cifra, resuelva la siguiente operación y exprese la respuesta con el número correcto de cifras significativas: $(1.586 \div 29.10) + [162.22(3.221 \times 10^{-4})] - 0.00018$.

1-16. Una muestra de $BaCl_2$ que contiene el 65.97% de Ba se da para su análisis. Un analista obtiene 65.68, 65.79 y 65.99 en triple determinación y da el valor medio. (*a*) ¿En cuántas p.p. millar difiere cada valor de la media? (*b*) ¿Cuál es el error absoluto de la media? (*c*) ¿Cuál es el error relativo de la mediana?

1-17. Por análisis se encuentra que un acero contiene 0.42% de carbono. Los cálculos implican sólo multiplicaciones y divisiones. ¿Hasta cuántos lugares decimales debe pesarse una muestra de 1 g para duplicar el resultado?

1-18. Una muestra de limonita fue analizada por 12 estudiantes. Los valores en porcentaje de Fe fueron 34.62, 34.42, 34.60, 34.48, 33.71, 34.50, 34.50, 34.22, 34.41, 35.00, 34.65 y 34.44. (*a*) ¿Cuáles son el valor medio, la desviación promedio de un resultado solo y la desviación de la media? (*b*) ¿Cuál es el valor de la mediana y cuál es su desviación estándar? (*c*) Si el porcentaje verdadero es 34.75, ¿cuál es el valor absoluto y cuál es el error relativo de la media?

1-19. Una muestra de material fue enviada a dos químicos. Cada uno utilizó el mismo método y dio los resultados de cuatro análisis como sigue: Químico A: 30.15, 30.15, 30.14, 30.16. Químico B: 30.251, 30.007, 30.101, 30.241. Encuéntrese en cada caso el valor medio y la medida de su desviación. En igualdad de condiciones, ¿cuál valor medio es más seguro?

1-20. La diferencia relativa entre dos valores es de 12 p.p. millar. ¿Cuál es la diferencia absoluta y cuál es el valor mayor, si el menor es de 233.6?

1-21. Los siguientes cuatro resultados independientes se obtuvieron como lecturas en un instrumento: 3.685, 3.689, 3.681 y 3.692. Se encontró que una quinta lectura más

alta que las anteriores era justificadamente rechazable de acuerdo con la regla dada en el texto para determinar un error de rechazo. (*a*) ¿Cuál es el valor más bajo que la lectura rechazada pudo tener? (*b*) ¿Cuál es la desviación promedio de la media de los resultados obtenidos? (*c*) ¿Cuál es la desviación estándar de la media de los resultados obtenidos? (*d*) ¿Cuál es el valor de la mediana?

1-22. Un estudiante obtuvo los siguientes valores para la normalidad de una solución: 0.6143, 0.6153, 0.6148, 0.6142, 0.6146, 0.6154. (*a*) ¿Cuál es el valor medio? (*b*) ¿Cuál es la desviación promedio de una sola determinación? (*c*) ¿Cuál es la desviación promedio de la media? (*d*) ¿Cuál es la desviación estándar de la media? (*e*) ¿Cuál es la diferencia absoluta entre la media y la mediana? (*f*) Se obtuvo otro valor para la normalidad de 0.6164, pero fue rechazado basándose en que había un error de rechazo. Demuéstrese por qué este rechazo fue o no justificado y dé las dos mediciones de la desviación. (*g*) Si el valor verdadero para la normalidad es de 0.6145, ¿cuál es el error relativo del valor rechazado?

## 1-8 Uso de los logaritmos

Se supone que el estudiante está suficientemente familiarizado con la teoría y uso de los logaritmos para poder aplicarlos en cálculos simples, sobre todo los que se refieren a multiplicaciones y divisiones, y que reconoce que su uso le ahorra mucho tiempo y esfuerzo para realizar dichos cálculos.

La precisión del trabajo químico analítico ordinario, raramente requiere de más de cuatro cifras significativas en los datos numéricos que se obtienen y en los cálculos hechos con tales datos. Por tanto, una tabla de logaritmos de cuatro cifras es adecuada. Para usar la tabla de logaritmos dada en el Apéndice y encontrar la mantisa (es decir, la parte decimal) del logaritmo común de un número, se procede como sigue: primero encuéntrense los dos primeros dígitos del número en la columna de entrada: "números naturales" y recórrase hacia la derecha hasta la columna que tenga como encabezado el tercer dígito de alcance. Al número encontrado en esta forma, agréguese el número que se encuentra en el mismo renglón horizontal en el lado derecho de la tabla y en la columna de partes proporcionales que encabezan la cuarta cifra significativa del número. Así, la mantisa de logaritmo 236.8 es $3729 + 15 = 3744$ y el logaritmo es 2.3744.

Los antilogaritmos pueden buscarse en la misma forma en la tabla de antilogaritmos. Sólo la mantisa se utiliza para buscar el número; la característica se usa solamente para colocar el punto decimal. Así, la secuencia de dígitos en el número que tiene un logaritmo de 1.8815 es

$$7603 + 9 = 7612$$

y el número real es 76.12, determinado por las características dadas del logaritmo.

En cálculos reales a partir de datos analíticos, el propósito esencial de la característica en un logaritmo es localizar la posición del punto decimal en el valor numérico final obtenido. Puesto que en la mayoría de los casos un cálculo mental muy aproximado es lo único que se necesita para establecer la posición del punto decimal, el uso de las características puede omitirse. Sin embargo, la retención de las características es útil para comprobar con el otro método.

**Ejemplo 1** Calcúlese por logaritmos $\dfrac{9.827 \times 0.5062}{0.005164 \times 136.59}$.

*Solución*

| | | |
|---|---|---|
| log 9.827 = | 0.9924 | 0.9924 |
| log 0.5062 = | $\bar{1}$.7044 | 9.7044 − 10 |
| colog 0.005164 = | 2.2871 | 2.2871 |
| colog 136.59 = | $\bar{3}$.8646 | 7.8646 − 10 |
| Suma = | 0.8485 | 20.8485 − 20 |
| antilog = | 7.055 | |

*Resp.*

Como se mencionó previamente, puede ahorrarse mucho tiempo omitiendo todas las características en la solución del problema mencionado y escribiendo las mantisas de cada logaritmo y cologaritmo.[1] La localización del punto decimal se determina, entonces, mediante un cálculo mental simple en la expresión original. Así, la inspección muestra que los dos factores del numerador de la expresión dada proporciona un resultado que se aproxima a 5 y que los factores en el denominador dan un resultado que se aproxima a 0.7. La respuesta, por tanto, debe estar cercana a 7, que establece la posición del punto decimal.

## 1-9 Uso de la regla de cálculo

La regla de cálculo es esencialmente una tabla de logaritmo mecanizado. En las escalas que se usan para multiplicación y división, los números están impresos en la regla en posiciones proporcionadas a sus logaritmos. La multiplicación por medio de la regla es simplemente una adición mecánica de dos logaritmos. La división es una sustracción mecánica de dos logaritmos. Los manuales para el uso de las reglas de cálculo pueden conseguirse fácilmente.

El estudiante de análisis cuantitativo debe tener pericia en el uso de la regla de cálculo, particularmente en el proceso de multiplicación y división. La regla de cálculo ahorra mucho tiempo para efectuar cálculos fáciles y es un medio excelente para verificar los cálculos hechos con logaritmos. Aunque la precisión de una regla ordinaria de 10 pulg se limita a tres cifras significativas, se sugiere que la exactitud de la regla se permita para resolver problemas de examen o problemas caseros, aunque los datos dados pueden requerir, en teoría, una exactitud de cuatro cifras significativas. El propósito de los problemas es, más bien, asegurarse que los métodos de cálculo han sido comprendidos y no el proporcionar pericia en las operaciones matemáticas fundamentales.

La mayoría de los cálculos de laboratorio, sin embargo, requieren una exactitud de cuatro cifras significativas y logaritmos de cuatro cifras.

[1] La mantisa del cologaritmo puede expresarse tan rápidamente como la del logaritmo, restando de 9 mentalmente cada dígito, excepto el último diferente de cero que se resta de 10. Por ejemplo, la mantisa del log 17.50 = 2430; la mantisa del colog 17.50 = 7570.

## 1-10 Nomogramas

Un nomograma es un arreglo por medio del cual el resultado numérico de un cálculo dado puede leerse directamente a partir de una escala o serie de escalas trazadas previamente. Es, más o menos, semejante a una regla de cálculo en posición fija, pero tiene la ventaja de ser aplicable a fórmulas y ecuaciones que contienen términos aditivos y sustractivos. Las escalas se trazan en una superficie plana y están de tal manera dispuestas, que una regla colocada una o más veces conecta los puntos correspondientes a los datos numéricos dados con el punto correspondiente a la respuesta numérica deseada. Puesto que un nomograma separado se necesita para cada fórmula por resolverse, los nomogramas son de uso práctico sólo cuando el mismo tipo de cálculo se hace repetidamente. En la figura 2, sección 8-7 se muestra un nomograma típico cuyo uso se describe en esa sección.

### PROBLEMAS

*1-23. Usando logaritmos de cuatro cifras, determínese lo siguiente: (*a*) log 387.6, (*b*) log 0.0009289, (*c*) colog 52.61, (*d*) colog 0.06003, (*e*) antilog 2.4474, (*f*) antilog $\bar{4}.1733$, (*g*) antilog $7.2068 - 10$.

*1-24. Usando logaritmos de cuatro cifras, calcúlese lo siguiente: (*a*) $226.3 \times 0.00002591$, (*b*) $0.05811 \div 64.53$, (*c*) cuarta potencia de 0.3382, (*d*) raíz cúbica de 0.09508. Verifíquese a tres cifras significativas con una regla de cálculo.

*1-25. Utilizando logaritmos de cuatro cifras, encuéntrese el resultado de

$$\frac{0.0046191 \times 287.7}{51.42 \times 0.84428}$$

Localícese la posición del punto decimal por aritmética mental y también mediante el uso adecuado de las características. También verifíquese la respuesta hasta tres cifras significativas con una regla de cálculo.

1-26. Usando logaritmos de cuatro cifras determínese lo siguiente: (*a*) log 67.84, (*b*) log 0.005903, (*c*) colog 0.9566, (*d*) colog 718.1, (*e*) antilog 3.6482, (*f*) antilog $\bar{2}.0696$, (*g*) antilog $6.0088 - 10$.

1-27. Usando logaritmos de cuatro cifras, calcúlese lo siguiente: (*a*) $33.81 \times 0.0009915$, (*b*) $0.1869 \div 362.4$, (*c*) cubo de 0.09279, (*d*) raíz cuadrada de 0.5546. Verifíquense, hasta tres cifras significativas, con una regla de cálculo.

1-28. Usando logaritmos de cuatro cifras, encuéntrese el valor de la siguiente expresión:

$$\frac{5{,}987.9 \times 0.006602}{1.864 \times 0.4617 \times 1{,}053.3}$$

Localice la posición del punto decimal mediante el uso adecuado de las características y verifique por medio de aritmética mental. También verifique hasta tres cifras significativas con una regla de cálculo.

# Ecuaciones Químicas

## 2-1 Propósito de las ecuaciones químicas

Cuando se conocen la naturaleza y composición de los productos iniciales y finales de una reacción química, los hechos pueden simbolizarse en la forma de una ecuación química. Cuando se escribe apropiadamente, la ecuación indica: (1) la naturaleza de los átomos y la composición de las moléculas que intervienen en la reacción, (2) el número relativo de átomos y moléculas de las sustancias que toman parte en la reacción, (3) las proporciones en peso de las sustancias reaccionantes y las sustancias resultantes y (4) las proporciones en volumen de todos los gases incluidos. Estos cuatro principios, aplicados a las reacciones que llegan a su culminación, forman la base del análisis químico cuantitativo. Antes que pueda realizarse un cálculo de análisis químico, es importante comprender la química que interviene y tener el conocimiento para expresar las reacciones en forma de ecuaciones balanceadas.

## 2-2 Tipos de ecuaciones químicas

La determinación de la naturaleza de los productos formados por una reacción dada requiere un conocimiento de química general que, se supone, ya ha sido adquirido en estudios previos; pero la pericia para escribir y balancear ecuaciones en forma correcta y rápida se adquiere sólo mediante una práctica considerable. El siguiente tema ayudará al estudiante a lograr esta experiencia, sobre todo en las ecuaciones en que intervienen procesos de reducción-oxidación (redox), los cuales son los que en general dan más problemas al principiante.

Con las ecuaciones que expresan reacciones de (1) combinación, (2) descomposición y (3) metátesis, es raro que se tenga mucha dificultad en establecer la igualdad entre los átomos y las moléculas de las sustancias reaccionantes y las de los productos, ya que sólo hay que agregar muy poco aparte de ajustes mecánicos de los términos y un conocimiento elemental sobre valencias. Como ejemplos de los

tipos de cambio químico mencionados en el orden dado, pueden citarse las siguientes ecuaciones:

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O \quad (1)$$
$$2HgO \longrightarrow 2Hg + O_2 \quad (2)$$
$$3CaCl_2 + 2Na_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6NaCl \quad (3)$$

Aquellas que expresan reacciones de oxidación y reducción, aunque a veces un poco más complicadas, presentan poca dificultad, siempre y cuando se comprendan los principios de estos tipos de cambio químico.

Las ecuaciones anteriores son moleculares. Para ecuaciones que tienen lugar en soluciones acuosas (como la del tercer caso mencionado), éstas se escriben mejor en forma iónica. Para hacer esto correctamente, se requieren conocer los grados relativos de ionización de los solutos y la correcta aplicación de unas cuantas reglas simples.

## 2-3 Ionización de ácidos, bases y sales

Aunque el estudiante debería conocer la teoría de la ionización, de sus estudios previos de Química general, los siguientes puntos deben tenerse en mente porque son muy importantes al escribir ecuaciones.

Los ácidos "fuertes" (es decir, los altamente ionizados) incluyen los ácidos conocidos como HCl, HBr, HI, $H_2SO_4$, $HNO_3$, $HClO_3$, $HBrO_3$, $HIO_3$, $HClO_4$, y $HMnO_4$. Estos ácidos en solución se encuentran completamente ionizados, aunque en concentraciones ordinarias, los efectos interiónicos pueden dar conductividades que corresponden a un grado aparente de ionización poco menor de 100%. En las ecuaciones iónicas (véase abajo), los ácidos fuertes se escriben en la forma de iones.

Las bases "fuertes" incluyen NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, y $Ca(OH)_2$. Estas bases en solución se encuentran completamente ionizadas y en las ecuaciones iónicas se escriben como iones.

Las sales, con pocas excepciones, se hallan disociadas por completo en soluciones y dan concentraciones relativamente altas de iones metálicos simples. Hay dos excepciones que se encuentran, con frecuencia, en Química Analítica: el acetato de plomo y el cloruro mercúrico.

Muchos ácidos y bases se encuentran ionizados en solución solamente a un pequeño grado a concentraciones ordinarias. En la tabla 11 del Apéndice se lista la mayoría de tales ácidos y bases que se usan en Química Analítica y el estudiante debe familiarizarse con los nombres de estas sustancias y tener, por lo menos, una idea general de la magnitud del grado de ionización en el caso de los más comunes.

Ciertos ácidos contienen más de un hidrógeno reemplazable por un metal (*ácidos polibásicos o ácidos polipróticos*). Se notará que estos ácidos se ionizan por pasos y que el grado de ionización del primer hidrógeno es invariablemente mayor que el de los otros. El ácido fosfórico, por ejemplo, se encuentra ionizado,

más o menos, en un 30% en una solución décimo-molar para dar iones $H^+$ y iones $H_2PO_4^-$, pero la concentración de los iones $HPO_4^=$ es mucho menor, y la de iones $PO_4^{3-}$ es muy pequeña. El ácido sulfúrico a bajas concentraciones se encuentra por completo ionizado en iones $H^+$ y iones $HSO_4^-$, pero el ion bisulfato se ioniza moderadamente más, para dar iones $H^+$ e iones $SO_4^=$.

## 2-4 Ecuaciones iónicas que no incluyen la oxidación

La mayoría de las reacciones en Química Analítica son reacciones entre iones en solución acuosa. Por esta razón, aunque la ecuación de tipo molecular sirve como base para los cálculos analíticos cuantitativos, la llamada ecuación iónica es generalmente más fácil de escribir y se prefiere a la otra.

Para escribir ecuaciones iónicas, deben observarse las siguientes reglas básicas:

1. *Inclúyanse en la ecuación sólo aquellos constituyentes que realmente tienen participación en la reacción química.*

**Ejemplo 1** La adición de una solución de hidróxido de sodio a una solución de nitrato férrico, produce una precipitación de hidróxido férrico (o, estrictamente hablando, óxido férrico hidratado $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$). La ecuación iónica simplificada es

$$Fe^{3+} + 3OH^- \longrightarrow \underline{Fe(OH)_3^*}$$

Los iones de sodio del hidróxido de sodio y los iones nitrato del nitrato férrico no entran en la reacción y, por tanto, no se representan en la ecuación.

2. *En los casos en que un reactivo o un producto se encuentra en equilibrio con sus iones constituyentes, exprésense en la ecuación las especies que se encuentren presentes en la mayor proporción.*

Se infiere que los ácidos débiles y las bases débiles deben escribirse en forma molecular. Las sustancias de este tipo que más se usan en Química Analítica son: $H_2O$, $HC_2H_3O_2$, $NH_4OH$, $H_2S$, $H_2CO_3$, $HNO_2$, HF, HCN, $H_3PO_4$, $H_2C_2O_4$, y $H_2SO_3$ (véase la tabla 11 del Apéndice). Los últimos tres de ellos son casos límite, puesto que, a las concentraciones que se encuentran en trabajos analíticos, están ionizados en un grado moderado para dar iones hidrógeno e iones $H_2PO_4^-$, $HC_2O_4^-$ y $HSO_3^-$, y respectivamente.

Las sales de acetato de plomo y de cloruro mercúrico se disocian en iones complejos $[Pb(C_2H_3O_2)^+$ y $HgCl^+]$, pero están relativamente poco ionizados como para dar los iones metálicos. En las ecuaciones, por tanto, deben expresarse como iones complejos.

* Es deseable subrayar las fórmulas de precipitados. También pueden dibujarse flechas apuntando hacia abajo. Si se desea, las fórmulas de los gases pueden testarse o dibujar flechas apuntando hacia arriba. Los símbolos *s* y *g* denotan "sólido" y "gas" respectivamente y también son de uso común. Tales símbolos se agregan entre paréntesis después de la fórmula de la sustancia a la cual se aplican. Este método se usará en ulteriores capítulos.

**Ejemplo 2** La adición de una solución acuosa de hidróxido de amonio a una solución de nitrato férrico produce una precipitación de hidróxido férrico. La ecuación iónica puede escribirse simplemente como sigue:

$$Fe^{3+} + 3NH_4OH \longrightarrow \underline{Fe(OH)_3} + 3NH_4^+$$

En este caso, aunque el hidróxido de amonio se ioniza en iones amonio e iones hidroxilos, la ionización es comparativamente ligera y sólo se expresan en la ecuación las moléculas de hidróxido de amonio no disociadas.[1]

**Ejemplo 3** La adición de una solución de sulfuro de hidrógeno a una solución ácida de sulfato de cobre produce un precipitado de sulfuro de cobre:

$$Cu^{++} + H_2S \longrightarrow \underline{CuS} + 2H^+$$

El hecho de que la solución original sea ácida no requiere que los iones hidrógeno estén en el lado izquierdo de la ecuación. La ecuación simplemente indica que la acidez de la solución aumenta.

**Ejemplo 4** Cuando una solución que contiene nitrato de plomo se trata con ácido sulfúrico, se produce un precipitado blanco de sulfato de plomo. Este precipitado se disuelve en una solución de acetato de amonio y la adición de una solución de cromato de potasio produce, a su vez, un precipitado amarillo. Las ecuaciones iónicas para estas ecuaciones son

$$Pb^{++} + HSO_4^- \longrightarrow \underline{PbSO_4} + H^+$$
$$\underline{PbSO_4} + C_2H_3O_2^- \longrightarrow Pb(C_2H_3O_2)^+ + SO_4^=$$
$$Pb(C_2H_3O_2)^+ + CrO_4^= \longrightarrow \underline{PbCrO_4} + C_2H_3O_2^-$$

**Ejemplo 5** El cloruro de plata se disuelve en una solución acuosa de amoniaco. La ecuación se escribe como sigue (véase el ejemplo 2 y la nota al pie):

$$\underline{AgCl} + 2NH_4OH \longrightarrow Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- + 2H_2O$$

o

$$\underline{AgCl} + 2NH_3 \longrightarrow Ag(NH_3)_2^+ + Cl^-$$

El ión de amino plata, como la mayoría de iones complejos, se disocia sólo ligeramente en sus constituyentes: $Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$.

**Ejemplo 6** Una solución de molibdato de amonio en ácido nítrico $[(NH_4)_2\,MoO_4]$ agregado a una solución de ácido fosfórico produce la precipitación de "fosfomolibdato" de amonio, cuya fórmula escrita en forma simplificada es:

[1] De hecho, no es cierto que exista en rigor una apreciable concentración de $NH_4OH$. El equilibrio existente en una solución acuosa de amoniaco puede expresarse como sigue:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons [NH_4OH(?)] \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Aquí de nuevo la concentración de $OH^-$ es relativamente baja y, por tanto, la ecuación para la reacción mencionada puede escribirse

$$Fe^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \longrightarrow \underline{Fe(OH)_3} + 3NH_4^+$$

$$12MoO_4^{=} + H_3PO_4 + 3NH_4^{+} + 21H^{+} \longrightarrow \underline{(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot H_2O} + 11H_2O$$

Para cada 12 iones de molibdato, sólo tres de los 24 iones de amonio correspondientes presentes entran en la reacción. Los iones nitrato, por supuesto, no toman parte en la reacción.

## 2-5 Número de oxidación

Aunque el término *valencia* normalmente se refiere al grado de poder de combinación de un átomo o radical, se aplica también, en forma un tanto diferente, en las varias ramas de la Química. Por esta razón, en Química Orgánica se prefiere el término *número de oxidación* para expresar el estado de oxidación.

El número de oxidación de un elemento se expresa a menudo escribiendo el número romano adecuado después del nombre o fórmula del elemento, así, Fe(II), cromo(III).

Se supone que el estudiante está familiarizado con el poder de combinación de los elementos que hasta ahora ha estudiado. Debe recordarse que (1) el número de oxidación de todos los elementos libres es cero, (2) el número de oxidación del hidrógeno en sus compuestos es +1 (excepto en el caso de los hidruros, relativamente raros), (3) el número de oxidación del sodio y del potasio en sus compuestos es +1 y (4) el número de oxidación del oxígeno en sus compuestos es −2 (con pocas excepciones).

Puesto que la suma algebraica de los números de oxidación de los elementos de un compuesto dado es cero, el número de oxidación de cualquier elemento en un compuesto puede calcularse rápidamente a partir de los otros elementos que forman el compuesto. Así, el número de oxidación del cloro en el $HClO_3$ es +5, puesto que $+1 + 5 + [3 \times (-2)] = 0$. En este caso el número de oxidación del *radical* $ClO_3$ es −1, puesto que está combinado con el hidrógeno +1. El número de oxidación del $S_2$ EN $Na_2S_2O_7$ es +12, puesto que $Na_2 = +2$ y 7 átomos de oxígeno $= -14$. Cada átomo de azufre tiene, por tanto, un número de oxidación de +6.

El número de oxidación de un ion es el mismo que el de la carga que lleva. Así, el número de oxidación del ion nitrato ($NO_3^-$) es −1, el del ion sulfato ($SO_4^{=}$) es −2 y el del ion fosfato ($PO_4^{3}$) es −3.

Un compuesto como el $Fe_3O_4$ muestra aparentemente un número de oxidación fraccionario para el metal constituyente, en este caso $2\frac{2}{3}$. En realidad, dos de los átomos de hierro tienen un número de oxidación de +3 y un átomo de hierro tiene un número de oxidación de +2. Esto se llama *óxido mezclado* ($FeO \cdot Fe_2O_3$). La sal $Na_2S_4O_6$ es un caso similar. El número de oxidación *promedio* de cada átomo de azufre es de $2\frac{1}{2}$.

## 2-6 Ecuaciones iónicas de reducción-oxidación (redox)

En el caso de ecuaciones en que intervienen oxidación y reducción (ecuaciones redox), las dos reglas dadas en la sección 2.4 también deben observarse. Se en-

contrará que es conveniente, en la mayoría de los casos, escribir las ecuaciones balanceadas en forma sistemática de acuerdo con los pasos siguientes:

1. *Escriba la fórmula del agente oxidante y del agente reductor en el lado izquierdo de la ecuación. Éstas deben apegarse a las reglas 1 y 2.*
2. *Escriba las fórmulas de los productos resultantes principales en el lado derecho de la ecuación. Éstos también deben apegarse a las reglas 1 y 2.*
3. *Abajo de la fórmula de la sustancia oxidante, escriba el número que exprese el cambio total del número de oxidación de todos sus elementos constitutivos. Utilizando la fórmula de la sustancia reductora, escriba el número que exprese el cambio total del número de oxidación de sus elementos constitutivos.*
4. *Use el número abajo de la fórmula del agente oxidante como coeficiente para la sustancia reductora; use el número abajo de la fórmula del agente reductor en la ecuación como coeficiente para la sustancia oxidante.*
5. *Inserte coeficientes para los productos principales, a fin de cumplir con el paso anterior.*
6. *De ser posible, divida todos los coeficientes entre el máximo común divisor o, si es necesario, elimine todas las fracciones multiplicando todos los coeficientes por el factor adecuado.*
7. *Si la reacción se lleva a cabo en solución ácida, introduzca las fórmulas* $H_2O$ *y* $H^+$ (*o* $H_3O^+$) *en las cantidades necesarias para balancear los átomos de oxígeno e hidrógeno en ambos lados de la reacción química. Si la reacción se lleva a cabo en una solución alcalina, introduzca las fórmulas* $H_2O$ *y* $OH^-$ *en las cantidades necesarias para balancear los átomos de oxígeno e hidrógeno.*
8. *Verifique la ecuación, determinando la carga iónica total neta en ambos lados de la ecuación. Deben ser las mismas.*

**Ejemplo 1** Cuando se agrega una solución de agua de cloro o una solución ácido-sulfúrica de sulfato ferroso, el hierro se oxida. La formulación paso a paso de la ecuación para esta reacción es:

| *Paso* | *Resultado* |
|---|---|
| 1, 2 | $Fe^{++} + Cl_2 \longrightarrow Fe^{3+} + Cl^-$ |
| 3 | $\underset{1}{Fe^{++}} + \underset{2}{Cl_2} \longrightarrow Fe^{3+} + Cl^-$ |
| 4, 5 | $2Fe^{++} + Cl_2 \longrightarrow 2Fe^{3+} + 2Cl^-$ |
| 6 | Ningun |
| 7 | Ninguna |
| 8 | $4+ = 4+$ |

**Ejemplo 2** Cuando se trata una solución ácido-nítrica de cloruro estanoso con una solución de dicromato de potasio, el estaño se oxida (de 2 a 4) y el cromo se reduce (de 6 a 3). Despreciando la formación parcial de iones complejos (por ejemplo, $SnCl_6^{=}$), el desarrollo de la reacción se realiza como sigue:

| *Paso* | *Resultado* |
|---|---|
| 1, 2 | $Sn^{++} + Cr_2O_7^{=} \longrightarrow Sn^{4+} + Cr^{3+}$ |
| 3 | $\underset{2}{Sn^{++}} + \underset{3+3}{Cr_2O_7^{=}} \longrightarrow Sn^{4+} + Cr^{3+}$ |
| 4, 5 | $6Sn^{++} + 2Cr_2O_7^{=} \longrightarrow 6Sn^{4+} + 4Cr^{3+}$ |
| 6 | $3Sn^{++} + Cr_2O_7^{=} \longrightarrow 3Sn^{4+} + 2Cr^{3+}$ |
| 7 | $3Sn^{++} + Cr_2O_7^{=} + 14H^{+} \longrightarrow 3Sn^{4+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$ |
| 8 | $18+ = 18+$ |

Nótese que al escribir esta ecuación en la forma molecular habría una pérdida para expresar correctamente los productos. La pregunta sería si escribir cloruro estanoso y nitrato crómico o nitrato estánico y cloruro crómico. En realidad, ninguno de ellos se forma, puesto que las sales se encuentran completamente ionizadas en la solución diluida.

**Ejemplo 3** Cuando se burbujea sulfuro de hidrógeno en una solución ácido sulfúrica diluida de permanganato de potasio, este último se reduce (a sal manganosa) y se obtiene un precipitado blanco de azufre libre.

| *Paso* | *Resultado* |
|---|---|
| 1, 2 | $MnO_4^{-} + H_2S \longrightarrow Mn^{++} + \underline{S}$ |
| 3 | $\underset{5}{MnO_4^{-}} + \underset{2}{H_2S} \longrightarrow Mn^{++} + \underline{S}$ |
| 4, 5 | $2MnO_4^{-} + 5H_2S \longrightarrow 2Mn^{++} + 5\underline{S}$ |
| 6 | Ninguna |
| 7 | $2MnO_4^{-} + 5H_2S + 6H^{+} \longrightarrow 2Mn^{++} + 5\underline{S} + 8H_2O$ |
| 8 | $4+ = 4+$ |

**Ejemplo 4** En presencia de ácido sulfúrico, un exceso de solución de permanganato de potasio oxidará una sal crómica a dicromato.

| *Paso* | *Resultado* |
|---|---|
| 1, 2 | $Cr^{3+} + MnO_4^{-} \longrightarrow Cr_2O_7^{=} + Mn^{++}$ |
| 3 | $\underset{3}{Cr^{3+}} + \underset{5}{MnO_4^{-}} \longrightarrow Cr_2O_7^{=} + Mn^{++}$ |
| 4, 5 | $5Cr^{3+} + 3MnO_4^{-} \longrightarrow 2\frac{1}{2}Cr_2O_7^{=} + 3Mn^{++}$ |
| 6 | $10Cr^{3+} + 6MnO_4^{-} \longrightarrow 5Cr_2O_7^{=} + 6Mn^{++}$ |
| 7 | $10Cr^{3+} + 6MnO_4^{-} + 11H_2O \longrightarrow 5Cr_2O_7^{=} + 6Mn^{++} + 22H^{+}$ |
| 8 | $24+ = 24+$ |

**Ejemplo 5** Cuando se agrega aluminio metálico a una solución alcalina de un nitrato, este último se reduce, generando gas amoniaco.

| *Paso* | *Resultado* |
|---|---|
| 1, 2 | $\underline{Al} + NO_3^- \longrightarrow AlO_2^- + \overline{NH_3}$ |
| 3 | $\underset{3}{\underline{Al}} + \underset{8}{NO_3^-} \longrightarrow AlO_2^- + \overline{NH_3}$ |
| 4, 5 | $8\underline{Al} + 3NO_3^- \longrightarrow 8AlO_2^- + \overline{3NH_3}$ |
| 6 | Ninguna |
| 7 | $8\underline{Al} + 3NO_3^- + 5OH^- + 2H_2O \longrightarrow 8AlO_2^- + \overline{3NH_3}$ |
| 8 | $8- = 8-$ |

**Ejemplo 6** El sulfuro cuproso sólido se oxida con ácido nítrico concentrado en caliente, formando sal cúprica, sulfato y gas $NO_2$.

| *Paso* | *Resultado* |
|---|---|
| 1, 2 | $\underline{Cu_2S} + NO_3^- \longrightarrow Cu^{++} + SO_4^= + \overline{NO_2}$ |
| 3 | $\underset{1+1+8}{\underline{Cu_2S}} + \underset{1}{NO_3^-} \longrightarrow Cu^{++} + SO_4^= + \overline{NO_2}$ |
| 4, 5 | $\underline{Cu_2S} + 10NO_3^- \longrightarrow 2Cu^{++} + SO_4^= + 10\overline{NO_2}$ |
| 6 | Ninguna |
| 7 | $\underline{Cu_2S} + 10NO_3^- + 12H^+ \longrightarrow 2Cu^{++} + SO_4^= + 10\overline{NO_2} + 6H_2O$ |
| 8 | $2+ = 2+$ |

En la sección 6-4 se describe otro método para escribir ecuaciones redox balanceadas.

## PROBLEMAS

***2-1** ¿Cuál es el número de oxidación (promedio) de cada uno de los elementos (que no sean H y O) en cada una de las siguientes fórmulas: (*a*) $N_2O_3$, (*b*) $SbS_3^{3-}$, (*c*) $H_4P_2O_5$, (*d*) $K_2Pt(NO_2)_4$, (*e*) $S_8$, (*f*) $Co(NH_3)_6^{3+}$, (*g*) $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$, (*h*) HCOONa, (*i*) $(VO)_3(PO_4)_2$, (*j*) $CdS_2O_6 \cdot 6H_2O$, (*k*) $(UO_2)(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$?

**2-2** ¿Cuál es el número de oxidación (promedio) de cada uno de los elementos (que no sean H y O) en cada una de las siguientes fórmulas: (*a*) $N_2$, (*b*) $N_2O$, (*c*) $Na_2U_2O_7$, (*d*) $(BiO)_2SO_4$, (*e*) $HC_2O_4^-$, (*f*) $Pd(OH)_2(NH_3)_2$, (*g*) $Na_2S_4O_6$, (*h*) $HgI_2 \cdot HgINH_2$, (*i*) $B_4O_7^=$, (*j*) $FeS_2$, (*k*) $HN_3$, (*l*) $V_3[Fe(CN)_6]_2$, (*m*) $NaMg(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9 \cdot 6H_2O$?

**2-3** En las siguientes ecuaciones sin balancear no intervienen la oxidación ni la reducción. Conviértalas en ecuaciones iónicas completas y balanceadas. Introduzca $H_2O$ y otros constituyentes permisibles, si es necesario. Las sustancias se encuentran en solución, excepto cuando estén subrayadas.

(*a*) $AlCl_3 + NaOH \longrightarrow NaAlO_2 + NaCl$
(*b*) $Fe_2(SO_4)_3 + NH_4OH \longrightarrow \underline{Fe(OH)_3} + (NH_4)_2SO_4$
(*c*) $CuSO_4 + NH_4OH \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4$
(*d*) $K_2[Cd(CN)_4]$ (soluc. neutra) $+ H_2S \longrightarrow \underline{CdS}$

(*e*) $\underline{Pb(OH)_2} + KOH \longrightarrow K_2PbO_2$
(*f*) $HgCl_2 + NH_4OH \longrightarrow \underline{HgClNH_2}$
(*g*) $Na_3AsS_4 + H_2SO_4 \longrightarrow \underline{As_2S_3} + H_2S + Na_2SO_4$
(*h*) $Bi_2O_2SO_4$ (soluc. ácida) $+ H_2S \longrightarrow \underline{Bi_2S_3}$
(*i*) $\underline{(NH_4)_2U_2O_7} + HCl \longrightarrow UO_2Cl_2$
(*j*) $\underline{HC_2H_3O_2} + \underline{PbO} \longrightarrow Pb(C_2H_3O_2)_2$
(*k*) $Pb(C_2H_3O_2)_2 + K_2CrO_4 \longrightarrow \underline{PbCrO_4} + KC_2H_3O_2$
(*l*) $Hg(NO_3)_2 + KI \longrightarrow K_2HgI_4$
(*m*) $UO_2SO_4 + KOH \longrightarrow \underline{K_2U_2O_7}$

**2-4** Balancee las siguientes ecuaciones redox:

(*a*) $Fe^{++} + ClO_3^- + H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + Cl^- + H_2O$
(*b*) $Mo^{3+} + Ce^{4+} + H_2O \longrightarrow MoO_4^{=} + Ce^{3+} + H^+$
(*c*) $MnO_4^- + Cl^- + H^+ \longrightarrow Mn^{++} + \overline{Cl_2} + H_2O$
(*d*) $Sn^{++} + BrO_3^- + Cl^- + H^+ \longrightarrow SnCl_6^{=} + Br^- + H_2O$
(*e*) $IO_3^- + I^- + H^+ \longrightarrow I_3^- + H_2O$
(*f*) $SeO_4^{=} + I^- \longrightarrow \underline{Se} + I_3^-$
(*g*) $Cr_2O_7^{=} + H_2S + H^- \longrightarrow \overline{Cr^{3+}} + \underline{S} + H_2O$
(*h*) $\underline{Zn} + OH^- \longrightarrow ZnO_2^{=} + \overline{H_2}$
(*i*) $H_3AsO_4 + \underline{Zn} + H^+ \longrightarrow \overline{AsH_3} + Zn^{++} + H_2O$
(*j*) $NO_2^- + \underline{Al} + OH^- + H_2O \longrightarrow \overline{NH_3} + AlO_2^-$
(*k*) $Cr^{3+} + NO_2^- + OH^- \longrightarrow CrO_4^{=} + \overline{NO} + H_2O$
(*l*) $\underline{Fe_3P} + NO_3^- + H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + H_2PO_4^- + \overline{NO} + H_2O$
(*m*) $\underline{FeS_2} + NO_3^- + H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + SO_4^{=} + \overline{NO_2} + H_2O$
(*n*) $\underline{Na_2FeO_4} + H_2O \longrightarrow \underline{Fe(OH)_3} + \overline{O_2} + Na^+ + OH^-$

**2-5** Las siguientes ecuaciones redox sin balancear representan reacciones que tienen lugar en soluciones ácidas. Conviértalas en ecuaciones iónicas balanceadas, introduciendo $H^+$ y $H_2O$ cuando sea necesario.

(*a*) $Cr_2O_7^{=} + NO_2^- \longrightarrow Cr^{3+} + NO_3^-$
(*b*) $Cr^{3+} + S_2O_8^{=} \longrightarrow Cr_2O_7^{=} + SO_4^{=}$
(*c*) $MnO_4^- + H_2O_2 \longrightarrow Mn^{++} + \overline{O_2}$
(*d*) $Mn^{++} + \underline{BiO_2} \longrightarrow MnO_4^- + BiO^+$
(*e*) $VO^{++} + MnO_4^- \longrightarrow HVO_3 + Mn^{++}$
(*f*) $UO_2^{++} + \underline{Zn} \longrightarrow U^{4+} + Zn^{++}$
(*g*) $Cr^{3+} + MnO_4^- \longrightarrow Cr_2O_7^{=} + Mn^{++}$
(*h*) $MnO_4^- + H_2C_2O_4 \longrightarrow \overline{CO_2} + Mn^{++}$
(*i*) $S_2O_3^{=} + I_3^- \longrightarrow S_4O_6^{=} + I^-$
(*j*) $UO_3^{=} + H^+ \longrightarrow UO_2^{++} + \overline{O_2}$
(*k*) $\underline{Hg_2Cl_2} + IO_3^- + Cl^- \longrightarrow HgCl^+ + ICl_2^-$
(*l*) $AlCl_3 + Na_2S_2O_3 \longrightarrow \underline{Al(OH)_3} + \underline{S} + SO_2$
(*m*) $SbCl_4^- + \underline{Zn} \longrightarrow \overline{SbH_3} + Zn^{++}$

**2-6** Las siguientes ecuaciones moleculares implican oxidación y reducción y las reacciones se realizan en presencia de ácidos, a menos que se especifique lo contrario. Conviértalas en ecuaciones iónicas balanceadas. Introduzca $H^+$, $OH^-$, $H_2O$ y otros constituyentes permisibles cuando sea necesario.

(*a*) $FeCl_3 + H_2SO_3 \longrightarrow FeCl_2 + H_2SO_4$

(*b*) $K_2Cr_2O_7 + HI + HCl \longrightarrow CrCl_3 + KCl + \underline{I_3^-}$

(*c*) $\underline{Zn} + HNO_3$ (muy dil.) $\longrightarrow Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3$

(*d*) $\underline{Fe_2Si} + HNO_3 \longrightarrow Fe(NO_3)_3 + \underline{H_2SiO_3} + \overline{NO}$

(*e*) $Co(NH_3)_6Cl_3 + HCl \longrightarrow CoCl_2 + \overline{Cl_2} + NH_4Cl$

(*f*) $H_3PO_3 + HgCl_2 \longrightarrow \underline{Hg_2Cl_2} + H_3PO_4 + HCl$

(*g*) $\underline{K_2Na[Co(NO_2)_6]} + KMnO_4 \longrightarrow KNO_3 + NaNO_3 + Co(NO_3)_2 + Mn(NO_3)_2$

(*h*) $\underline{Sn} + HNO_3 \longrightarrow \underline{H_2SnO_3} + \overline{NO}$

(*i*) $\underline{Ag_3AsO_4} + \underline{Zn} + H_2SO_4 \longrightarrow \overline{AsH_3} + \underline{Ag} + ZnSO_4$

(*j*) $Se_2Cl_2 + H_2O \longrightarrow H_2SeO_3 + \underline{Se}$

(*k*) $\underline{Ce(IO_3)_4} + H_2C_2O_4 \longrightarrow \underline{Ce_2(C_2O_4)_3} + \underline{I_3^-} + \overline{CO_2}$

(*l*) $CoCl_2 + KNO_2 + HC_2H_3O_2 \longrightarrow \underline{K_3Co(NO_2)_6} + \overline{NO}$

(*m*) $\underline{Bi(OH)_3} + SnO_2^{=}$ (soluc. alcalina) $\longrightarrow \underline{Bi} + SnO_3^{=}$

(*n*) $NaCrO_2$ (soluc. alcalina) $+ \underline{Na_2O_2} \longrightarrow Na_2CrO_4$

(*o*) KOCl (soluc. alcalina) $+ KAsO_2 \longrightarrow K_3AsO_4 + KCl$

**2-7** Escriba las ecuaciones iónicas balanceadas para las siguientes reacciones (que se realizan en solución ácida, a menos que se especifique lo contrario). Introduzca iones $H^+$, iones $OH^-$ y $H_2O$ donde sea necesario. (*a*) Dicromato reducido por ácido sulfuroso para dar sal crómica y sulfato, (*b*) sal crómica oxidada por cloro para dar dicromato y cloruro, (*c*) iones cromito en solución alcalina, oxidados por peróxido de hidrógeno para dar cromato, (*d*) sal de cobalto (II) tratada con NaOH + $Na_2O_2$ para dar óxido de cobalto(III) p.p. millar, (*e*) iones manganosos + iones clorato para dar gas de dióxido de cloro y una p.p. millar de dióxido de manganeso, (*f*) nitrato + aluminio metálico en presencia de NaOH para dar iones aluminato + gas hidrógeno + gas amoniaco, (*g*) dicromato + peróxido de hidrógeno para dar sal crómica + oxígeno gaseoso, (*h*) sulfato cúprico + yoduro de potasio para dar una p.p. millar de yoduro cuproso e iones triyoduros, (*i*) sal manganoso + permanganato de potasio en solución alcalina para dar una p.p. millar de dióxido de manganeso, (*j*) cloruro de cerio(III) + peróxido de hidrógeno en presencia de álcali para dar una p.p. millar de óxido de Ce(VI).

**2-8** Complete y balancee las siguientes ecuaciones moleculares, que representan fusiones y reacciones que tienen lugar en soluciones concentradas. Introduzca $H_2O$ y otros constituyentes donde sea necesario.

(*a*) $\underline{Cu} + H_2SO_4$ (concent.) $\longrightarrow CuSO_4 + \overline{SO_2}$

(*b*) $\underline{Fe(CrO_2)_2} + \underline{Na_2CO_3} + \overline{O_2} \longrightarrow \underline{Fe_2O_3} + \underline{Na_2CrO_4} + \overline{CO_2}$

(*c*) $\underline{Cr_2(SO_4)_3} + \underline{Na_2O_2} \longrightarrow \underline{Na_2CrO_4}$

(*d*) $\underline{TiO_2} + \underline{K_2S_2O_7} \longrightarrow \underline{Ti(SO_4)_2}$

(*e*) $\underline{KAlSi_3O_8} + \underline{CaCO_3} + \underline{NH_4Cl} \longrightarrow \underline{CaSiO_3} + \underline{Ca(AlO_2)_2} + \underline{KCl} + \overline{CO_2} + \overline{NH_3} + H_2O$

(*f*) $\underline{FeS_2} + \underline{Na_2O_2} \longrightarrow \underline{Na_2FeO_4} + \underline{Na_2SO_4}$

(*g*) $\underline{MnO_2} + \underline{KNO_3} + \underline{KOH} \longrightarrow \underline{K_2MnO_4} + \underline{KNO_2}$

# Cálculos Basados en Fórmulas y Ecuaciones

## 3-1 Significado matemático de una fórmula química

La ley de las proporciones definidas establece que, en cualquier compuesto puro, las proporciones en peso de los elementos constitutivos siempre son las mismas. Por tanto, una fórmula química no es solamente una forma abreviada de nombrar un compuesto y de indicar los elementos constitutivos de éste, sino también indica las masas relativas de los elementos presentes.

Así, la fórmula $Na_2SO_4$ (peso molecular 142.04) indica que en cada 142.04 g de sulfato de sodio anhidro puro hay $2 \times 22.99 = 45.98$ g de sodio, 32.06 g de azufre y $4 \times 16.00 = 64.00$ g de oxígeno. La proporción de sodio en el sulfato de sodio anhidro puro es, por tanto

$$\frac{2 \times 22.99}{142.04} \times 100 = 32.37\%$$

## 3-2 Pesos fórmula

Un *peso gramo-molecular* de una sustancia es su peso molecular expresado en gramos. Así, un peso gramo-molecular (*gramo mol* o simplemente *mol*) de $Na_2SO_4$ es 142.04 g. Un mol de gas $N_2$ es 28.014 g del elemento.

Un *peso fórmula* (p.f.) es el peso en gramos correspondiente a la fórmula de la sustancia como se escribe ordinariamente. En la mayoría de los casos, es idéntico al peso gramo-molecular, pero a veces el peso molecular verdadero de un compuesto es un múltiplo del peso expresado por la fórmula como se escribe ordinariamente en una ecuación química. Sin embargo, casi en todas las reacciones de Química Analítica, puede suponerse que el valor del peso fórmula y el del mol es el mismo.

El *átomo gramo* o *peso atómico gramo* es el peso atómico del elemento expresado en gramos (por ejemplo, 40.08 g de calcio, 14.007 g de

nitrógeno). Un *ion gramo* es el peso atómico o peso fórmula de un ion expresado en gramos (por ejemplo, 40.08 g de $Ca^{++}$, 62.007 de $NO_3^-$).

Un *milimol* es la milésima parte de un mol; un *átomo miligramo* es la milésima de un átomo gramo.

El peso fórmula del sulfato férrico hidratado, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, por ejemplo, es de 562.0 g de la sal. Contiene dos átomos gramo de hierro (=111.7 g), 21 átomos gramo de oxígeno (= 336 g), nueve pesos fórmula de agua y 3,000 átomos miligramos de azufre y en solución produce tres iones gramo de sulfato.

## 3-3 Significado matemático de una ecuación química

Una ecuación química no sólo representa los cambios químicos que toman parte en una reacción dada, sino que también expresa las cantidades relativas de las sustancias que intervienen. Así, la ecuación molecular

$$H_2SO_4 + BaCl_2 \longrightarrow \underline{BaSO_4} + 2HCl$$

no solamente establece que el ácido sulfúrico reacciona con el cloruro de bario para dar sulfato de bario y ácido clorhídrico, sino también expresa el hecho de que cada 98.08 partes en peso de sulfato de hidrógeno reaccionan con 208.25 partes de cloruro de bario, para dar 233.40 partes de sulfato de bario y $2 \times 36.46 = 72.92$ partes de cloruro de hidrógeno; estos valores numéricos son los pesos moleculares de los compuestos respectivos. Estos son pesos relativos y son independientes de las unidades escogidas. Si se conoce un peso de cualquiera de las cuatro sustancias mencionadas, el peso de cualquiera o de todas las otras tres puede calcularse mediante una simple proporción. Esta es la base de las computaciones analíticas.

**Ejemplo 1** Una muestra de plomo puro que pesa 0.500 g se disuelve en ácido nítrico de acuerdo con la ecuación

$$3\underline{Pb} + 8HNO_3 \longrightarrow 3Pb(NO_3)_2 + 2\overline{NO} + 4H_2O$$

¿Cuántos gramos de $HNO_3$ puro se requieren teóricamente? ¿Cuántos gramos de $Pb(NO_3)_2$ pueden obtenerse evaporando las soluciones resultantes hasta obtener la sequedad completa? ¿Cuántos gramos de gas NO se forman en la reacción mencionada?

*Solución*

p.a. del Pb = 207; p.m. del $HNO_3$ = 63.0; p.m. del $Pb(NO_3)_2$ = 331; p.m. del NO = 30.0

$3 \times 207 = 621$ g de Pb reaccionan con $8 \times 63.0 = 504$ g de $HNO_3$

$3 \times 207 = 621$ g de Pb formarían $3 \times 331 = 993$ g de $Pb(NO_3)_2$ y

$2 \times 30.0 = 60.0$ g de NO

Por lo tanto, 0.500 g de Pb requerirían

$$0.500 \times \tfrac{504}{621} = 0.406 \text{ g } HNO_3 \qquad \textit{Resp.}$$

y formarían

$$0.500 \times \tfrac{993}{621} = 0.800 \text{ g } Pb(NO_3)_2 \qquad \textit{Resp.}$$

y

$$0.500 \times \tfrac{60}{621} = 0.0483 \text{ g NO} \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 2** ¿Cuántos gramos de $H_2S$ se requerirían teóricamente para precipitar plomo como sulfuro de plomo de la solución mencionada? ¿Cuántos mililitros de $H_2S$ a temperatura y presión estándar se requerirían teóricamente para la precipitación? (Un peso gramo molecular de un gas, en condiciones estándares, ocupa 22.4 litros. Véase la sección 31-3.)

*Solución*

$Pb^{++} + \overline{H_2S} \longrightarrow \underline{PbS} + 2H^+$
p.a. del Pb = 207; p.m. del $H_2S$ = 34.1
207 g de $Pb^{++}$ requieren 34.1 g de $H_2S$
Por lo tanto, 0.500 g de $Pb^{++}$ requieren $0.500 \times 34.1/207 = 0.0824$ g de $H_2S$ 34.1 g de $H_2S$ ocupan 22,400 ml en condiciones estándares
Volumen de $H_2S = (0.0824/34.1) \times 22{,}400 = 54.1$ ml *Resp.*

**Ejemplo 3** En la reacción expresada por la ecuación

$$2\underline{Ag_2CO_3} \longrightarrow 4\underline{Ag} + \overline{O_2} + 2\overline{CO_2}$$

(*a*) ¿Cuántos átomos gramo de plata pueden obtenerse de 1.00 peso fórmula de carbonato de plata?, (*b*) ¿cuántos átomos gramo de plata pueden obtenerse de 1.00 g de carbonato de plata?, (*c*) ¿cuántos gramos de carbonato de plata se requieren para dar 3.00 g de gas oxígeno?, (*d*) ¿cuántos moles de gas ($CO_2 + O_2$) se producen de 50.0 g de carbonato de plata? y (*e*) ¿cuántos mililitros de gas seco se producen de 1.00 milimol de carbonato de plata, medidos en condiciones estándares?

*Solución*

*a*) 2.00 p.f. de $Ag_2CO_3$ dan 4.00 átomos gramo de Ag
1.00 p.f. de $Ag_2CO_3$ dan 2.00 átomos gramo de Ag *Resp.*
*b*) p.m. del $Ag_2CO_3$ = 276
1.00 g de $Ag_2CO_3$ = 1.00/276 = 0.00362 p.f. de $Ag_2CO_3$
$0.00362 \times 2 = 0.00724$ átomos gramo de Ag *Resp.*
*c*) 2.00 moles de $Ag_2CO_3$ (= 552 g) dan 1.00 mol de $O_2$ (= 32.0 g)
3.00 g de $O_2 = 3.00 \times 552/32.0 = 51.8$ g de $Ag_2CO_3$ *Resp.*
*d*) 2.00 moles de $Ag_2CO_3$ (= 552 g) dan 3.00 moles de $O_2 + CO_2$
50.0 g de $Ag_2CO_3$ dan $3.00 \times 50.0/552 = 0.272$ moles de gas *Resp.*
*e*) 1.00 milimol de $Ag_2CO_3$ dan 1.50 milimoles de gas
1.50 milimoles de gas ocupan $1.50 \times 22.4 = 33.8$ ml *Resp.*

**Ejemplo 4** En la reacción expresada por la ecuación

$$\underline{MnO_2} + 2NaCl + 3H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + 2NaHSO_4 + \overline{Cl_2} + 2H_2O$$

(*a*) ¿Cuántos iones gramo de $Mn^{++}$ pueden obtenerse de 100 milimoles de $MnO_2$?, (*b*) ¿cuántos gramos de $MnSO_4$ pueden obtenerse de 5.00 g de $MnO_2$?, (*c*) ¿cuántos milimoles de $MnO_2$ se requieren para dar 100 ml de $Cl_2$ (en condiciones estándares)? y (*d*) si se utilizan 1.00 g de $MnO_2$, 1.00 g de NaCl y 5.00 g de $H_2SO_4$, ¿cuál es el reactivo limitante y cuántos mililitros de $Cl_2$ seco (en condiciones estándares) se producen?

*Solución*

(*a*) 1 mole $MnO_2 \longrightarrow$ 1 g ion $Mn^{++}$

1 milimole $MnO_2 \longrightarrow$ 0.001 g ion $Mn^{++}$ *Resp.*

(*b*) 1 mole $MnO_2$ (= 86.9 g) $\longrightarrow$ 1 mole $MnSO_4$ (= 151 g)

$$5.00 \text{ g } MnO_2 \longrightarrow 5.00 \times \frac{151}{86.9} = 8.69 \text{ g } MnSO_4 \quad \textit{Resp.}$$

(*c*) $$100 \text{ ml } Cl_2 = \frac{100}{22.4} = 4.46 \text{ milimoles } Cl_2$$

1 milimole $Cl_2 \simeq$ 1 milimole $MnO_2$

100 ml $Cl_2 \simeq$ 4.46 milimoles $MnO_2$ *Resp.*

(*d*) $$1.00 \text{ g } MnO_2 = \frac{1.00}{MnO_2} = \frac{1.00}{86.9} = 0.0115 \text{ mole}$$

$$1.00 \text{ g NaCl} = \frac{1.00}{\text{NaCl}} = \frac{1.00}{58.5} = 0.0171 \text{ mole}$$

$$5.00 \text{ g } H_2SO_4 = \frac{5.00}{H_2SO_4} = \frac{5.00}{98.1} = 0.0510 \text{ mole}$$

De acuerdo con la ecuación, estas sustancias reaccionan en relación molar de 1:2:3, o 0.0115:0.0230:0.0345. El NaCl es, por tanto, el reactivo limitante. Los otros dos están en exceso.

2 moles NaCl $\longrightarrow$ 1 mol $Cl_2$ = 22 400 ml $Cl_2$

$$0.0171 \text{ mol NaCl} \longrightarrow \frac{0.0171}{2} \times 22\,400 = 192 \text{ ml } Cl_2 \quad \textit{Resp.}$$

## 3-4 Leyes de los gases

En algunos de los ejemplos anteriores y en varios problemas y ejemplos que se encontrarán en las secciones subsecuentes, se presupone cierta familiaridad con las leyes simples de los gases. Estas leyes fundamentales de los gases se analizan en el capítulo 31. Este tema, si se desea, puede estudiarse en este momento.

### PROBLEMAS

*3-1. ¿Cuántos gramos de potasio y de carbón están contenidos en (*a*) 0.211 g de $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3\,H_2O$? ¿1.00 peso formular de $KHC_4H_4O_6$?

*3-2. Cierto peso de $Pb_3(PO_4)_2$ contiene 0.100 g de plomo. (*a*) ¿Cuántos g de fósforo están presentes? (*b*) ¿Cuál es el peso del $Pb_3(PO_4)_2$? (*c*) ¿Cuál es el porcentaje de oxígeno presente?

*3-3. (*a*) ¿Cuántos g de oxígeno están presentes en 1.00 g, de $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$? (*b*) ¿Cuál es el porcentaje de azufre en $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$?

*3-4. La ignición del fosfato de amonio magnesio forma pirofosfato de acuerdo con la ecuación $2MgNH_4PO_4 \longrightarrow Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$. Calcule (*a*) el número de peso formular de $Mg_2P_2O_7$ producidos de 1.00 peso formular de $MgNH_4PO_4$, (*b*) número de gramos de $NH_3$ producidos al mismo tiempo, (*c*) número de ml de $NH_3$ (en condiciones estándares) que acompañan la formación de 1.00 milimol de $Mg_2P_2O_7$.

*3-5. Calcule el número de libras de materiales que se requieren teóricamente para preparar (*a*) 1.00 lb de KOH a partir de CaO y $K_2CO_3$, (*b*) 1.00 lb de $BaSO_4$ a partir de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ y $Ba_3(PO_4)_2$.

*3-6. Balancee la siguiente ecuación (que representa una reacción en solución) y también escríbala como una ecuación iónica balanceada: $Al_2(SO_4)_3 + BaCl_2 \longrightarrow AlCl_3 + BaSO_4$. Calcule a partir de ella lo siguiente: (*a*) número de iones gramo de $Al^{3+}$ contenidos en 1.00 mol gramo de $Al_2(SO_4)_3$, (*b*) número de iones gramo de $Ba^{++}$ que reaccionan con 1.00 g de $Al^{3+}$, (*c*) número de g de $BaSO_4$ que pueden obtenerse de 2.00 g de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, (*d*) número de g de $BaSO_4$ que se producen al mezclar una solución que contiene 3.00 g de $Al_2(SO_4)_3$ con otra que contiene 4.00 g de $BaCl_2$.

*3-7. De la reacción $4FeS_2 + 11O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$, calcule lo siguiente: (*a*) número de moles de $FeS_2$ que se requieren para producir 1.00 peso formular de $Fe_2O_3$, (*b*) número de gramos de $O_2$ que se requieren para reaccionar con 2.00 moles de $FeS_2$, (*c*) número de milimoles de $SO_2$ equivalentes a 0.320 g de $O_2$, (*d*) volumen de $SO_2$ (en condiciones estándares) que acompañan la formación de 0.160 g de $Fe_2O_3$.

*3-8. Complete y balancee la siguiente ecuación iónica que se desarrolla en presencia de $H_2SO_4$: $Fe^{++} + MnO_4^- \longrightarrow Fe^{3+} + Mn^{++}$. A partir de ella calcule lo siguiente: (*a*) número de iones gramo de $Mn^{++}$ producidas de 1.00 ion de $Fe^{++}$, (*b*) número de milimoles de $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ que se obtienen de la reducción de 1.00 milimol de $KMnO_4$, (*c*) disminución del número de iones gramo de $H^+$ que acompañan la formación de 1.00 g de $Fe^{3+}$, (*d*) número de g de $Fe_2SO_4)_3$ que se obtienen de la solución hecha mediante la mezcla de soluciones separadas de 1.00 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.100 g de $KMnO_4$ y 1.00 g de $H_2SO_4$, respectivamente.

*3-9. (*a*) ¿Cuántos g de Cl hay en el $CrCl_3$ que podrían obtenerse de 100 mg de $K_2CrO_7$ después de la reducción por $H_2S$ en presencia de $HCl(CR_2O_7^- + 3H_2S + 8H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3S + 7H_2O)$? (*b*) ¿Cuántos g y ml (en condiciones estándares) de gas $H_2S$ se requerirían?

3-10. (*a*) ¿Cuántos g de cromo están presentes en 0.250 g de $K_2Cr_2O_7$? y (*b*) ¿cuál es el porcentaje de potasio en este compuesto?

3-11. (*a*) ¿Qué peso de alumbre, $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, contiene 0.200 g de aluminio? (*b*) ¿Cuál es el porcentaje de oxígeno en el sulfato de aluminio?

3-12. ¿Qué peso de azufre está presente en una cantidad de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ que contiene (*a*) 318 mg de sodio, (*b*) 1.00 átomo gramo de oxígeno?

3-13. La ignición de carbonato básico de bismuto tiene lugar de acuerdo con la siguiente ecuación: $2BiOHCO_3 \longrightarrow Bi_2O_3 + 2CO_2 + H_2O$. Calcule lo siguiente: (*a*) número de peso formular de $Bi_2O_3$ producidos a partir de 1.00 peso formular del carbonato, (*b*) nú-

mero de milimoles de $CO_2$ que acompañan la formación de 1.00 g de $Bi_2O_3$, (*c*) volumen de $CO_2$ seco (en condiciones estándares) que se forma a partir de 0.0200 g de $BiOHCO_3$, (*d*) volumen de gas ($CO_2$ + vapor de agua) medido a 110°C y 770 mm de presión que acompañan la formación de 1.00 milimol de $Bi_2O_3$. (Véanse las secciones 31.1 y 31.2.)

***3-14.** Convierta la siguiente en una ecuación iónica balanceada: $FeCl_3 + AgNO_3$ $Fe(NO_3)_3 + AgCl$. A partir de ella calcule lo siguiente: (*a*) número de peso formular de AgCl que se obtienen de 1.00 peso formular de $FeCl_3$, (*b*) número de iones gramo de $Fe^{3+}$ producidas por milimol de AgCl, (*c*) número de g de Fe $(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ que se obtienen si se consume 1.00 mol de $AgNO_3$, (*d*) número de g de AgCl que se obtienen mezclando 0.700 g de $FeCl_3$ con 0.600 g de $AgNO_3$ disuelto, (*e*) ¿cuántos gramos de qué reactivo sobran?

***3-15.** Convierta la siguiente en una ecuación molecular balanceada: $Fe(CrO_2)_2 +$ $+ Na_2CO_3 + NaNO_3 \longrightarrow Na_2FeO_4 + N_2 + CO_2$. A partir de ella calcule el número de milimoles y el número de ml de gas (en condiciones estándares) que se forman a partir de ese peso de $Fe(CrO_2)_2$ que contiene (*a*) 1.00 átomo gramo de Cr, (*b*) 1.00 g de Cr.

***3-16.** Balancee la siguiente ecuación: $MnO_4^- + Fe^{++} + H^+ \longrightarrow Mn^{++} + Fe^{3+} +$ $+ H_2O$, y calcule a partir de ella el número de g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ que se requieren para reducir ese peso de $KMnO_4$ que contiene 0.250 g de Mn.

***3-17.** Balancee la siguiente ecuación: $Cr_2O_7^= + Fe^{++} + H^+ \longrightarrow Cr^{3+} + Fe^{3+} +$ $+ H_2O$. Si 1.00 mol g de $K_2CrO_4$ se disuelve en agua y la solución acidificada ($2CrO_4^= +$ $+ 2H^+ \longrightarrow Cr_2O_7^= + H_2O$), ¿cuántos g de $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ se requerirían para reducir el Cr en la solución resultante?

# Concentración de las Soluciones

## 4-1 Unidades de concentración

Los reactivos en solución usados en Química Analítica son, en general, (1) reactivos de laboratorio cuya concentración debe conocerse sólo en forma aproximada o (2) reactivos para titulación cuyas concentraciones deben conocerse con un alto grado de exactitud. En trabajo analítico, las concentraciones se expresan directa o indirectamente como el peso (en gramos) de soluto en una unidad de volumen (usualmente 1 litro o 1 ml) de solución. En los casos en que intervienen relaciones de volumen se prefieren métodos para expresar la concentración en términos "unitarios", como el gramo mol o el peso equivalente gramo en una unidad volumétrica de solución.

## 4-2 Gramos por unidad de volumen

En este método, una concentración se expresa en términos del número de gramos (o miligramos) de soluto en cada litro (o mililitro) de solución. Una solución de 5 g/l de cloruro de sodio se prepara disolviendo 5 g de la sal en agua y diluyendo a un litro (*no* agregando 1 l de agua a la sal).

Este método es simple y directo, pero no es conveniente desde el punto de vista estequiométrico, puesto que las soluciones de la misma concentración no guardan una relación sencilla entre sí, por lo que se refiere a los volúmenes que intervienen en las reacciones químicas.

## 4-3 Composición porcentual

Este método se basa en el porcentaje en peso y expresa la concentración en términos de número de gramos de soluto por 100 g de solución. Una solución de cloruro de sodio al 5% se hace disolviendo 5 g de la sal en 95 g de agua.

## 4-4 Gravedad específica

La gravedad específica de la solución de un soluto simple es una medida de la concentración del soluto en la solución. Aunque se usa sólo ocasionalmente en Química Analítica, es un método dificultoso, puesto que se necesita consultar una tabla para determinar la composición del porcentaje en peso. En los manuales y otros libros de referencia de Química se encuentran tablas de gravedades específicas de los reactivos más comunes. También en el Apéndice de este texto se encuentran tablas que incluyen los ácidos y las bases más comunes. Aquí se encontrará que, por ejemplo, el ácido clorhídrico de 1.12 de gravedad específica contiene 23.8 g de cloruro de hidrógeno en 100 g de solución.

## 4-5 Relaciones volumétricas

Ocasionalmente en trabajo analítico, la concentración de un ácido mineral o de hidróxido de amonio se da en función de la relación de volumen del reactivo concentrado común y el agua. Así, HCl (1:3) significa una solución hecha mezclando un volumen de ácido clorhídrico *concentrado* común (gravedad específica 1.20) con tres volúmenes de agua. Este método de expresar concentraciones es dificultoso, particularmente en trabajos en donde hay que hacer cálculos subsecuentes para encontrar las soluciones.

## 4-6 Soluciones molares y formales

Una *solución molar* es la que contiene un gramo mol de sustancia disuelta en un litro de *solución*. Esto es normalmente idéntico a una *solución formal*, que contiene un peso formular de sustancia en un litro de solución (véase la sección 3-2). Un peso molecular gramo de sustancia disuelto en un litro de *agua* no constituye una solución molar, ya que la solución resultante no ocupa el volumen exacto de un litro.[1] Un litro de una solución de ácido sulfúrico molar ($M$) contiene 98.08 g de $H_2SO_4$; un litro de una solución de ácido sulfúrico medio molar ($\frac{1}{2}M$, $0.5M$ o $M/2$) contiene 49.04 g de $H_2SO_4$. En este caso particular, 98.08 g de $H_2SO_4$ no significan 98.08 g del ácido sulfúrico *concentrado* ordinario sino de sulfato de hidrógeno. El ácido concentrado contiene, aproximadamente, el 96% del último. Un litro de una solución medio formal ($0.5F$) contiene 49.04 g de $H_2SO_4$.

Puesto que un mol de HCl reacciona con 1 mol de hidróxido de sodio, cierto volumen de solución de hidróxido de sodio será exactamente neutralizado por un volumen igual de ácido clorhídrico de la misma concentración molar o por el doble del volumen de ácido clorhídrico de la mitad de la concentración molar del hidróxido de sodio. Una molécula de sulfato de hidrógeno reaccionará con dos moléculas de hidróxido de sodio:

[1] Las soluciones que contienen un peso molecular gramo de sustancia disuelto en 1 000 g de agua son útiles en cálculos en que intervienen ciertos fenómenos fisicoquímicos. Tales soluciones se denominan soluciones *molales*, pero este término no se usa en trabajos analíticos generales.

$$H_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Para neutralizar cierto volumen de solución de hidróxido de sodio, solamente se requeriría la mitad del volumen de ácido sulfúrico de la misma concentración molar. Los cálculos volumétricos se simplifican mucho cuando las concentraciones se expresan en función de moles de sustancia por unidad de volumen de solución, ya que los volúmenes de las soluciones reaccionantes de la misma concentración molar, aunque no necesariamente iguales, guardan relaciones numéricas simples entre sí.

**Ejemplo 1** ¿Qué volumen de una solución de hidróxido de potasio 0.6380 *M* neutralizará 430.0 ml de ácido sulfúrico 0.4000 *M*?

*Solución*

1 mol $H_2SO_4 \simeq 2$ moles KOH
430.0 ml de solución 0.4000 *M* contiene (430.0/1 000) × 0.4000
$= 0.1720$ moles $H_2SO_4$
0.1720 moles $H_2SO_4 \simeq 0.3440$ moles KOH
1.000 ml de solución de KOH contiene 0.0006380 moles de KOH

$$\text{Volumen requerido} = \frac{0.3440}{0.0006380} = 539.2 \text{ ml} \qquad \textit{Resp.}$$

## 4-7 Peso equivalente y solución normal

El *peso equivalente* de un elemento o compuesto es el peso que en una reacción dada tiene la capacidad de reacción total igual que la de un peso atómico de hidrógeno. El *peso miliequivalente* es la milésima parte del peso equivalente. El peso *equivalente gramo* es el peso equivalente expresado en gramos; el *peso miliequivalente gramo* es el peso miliequivalente expresado en gramos.[1] La aplicación de los pesos equivalentes gramos a varios tipos de reacciones químicas se analizará en la tercera parte, pero los casos simples que se aplican particularmente a análisis cualitativos se consideran someramente aquí.

El peso equivalente gramo de un ácido, de una base o de una sal que intervienen en una metátesis simple, como una neutralización o precipitación, es el peso en gramos de la sustancia igual en capacidad de neutralización o precipitación totales que un gramo de hidrógeno (1.008 g $H^+$). También es equivalente a 17.008 g de $OH^-$.

Una *solución normal* contiene 1 peso equivalente gramo de soluto en un litro de solución o 1 peso miliequivalente gramo en 1 ml de solución. La *normalidad* de una solución es su relación numérica con una solución normal. Una solución medio normal, por tanto, contiene en una unidad de volumen la mitad del

[1] El peso equivalente de una sustancia, como el peso atómico o molecular, es simplemente un número sin una unidad de peso; el peso equivalente gramo es un número definido de gramos. Sin embargo, cuando la forma de expresarlos es clara, los términos *peso equivalente* y *peso miliequivalente* se usan, con frecuencia, para significar peso equivalente gramo y peso miliequivalente gramo, respectivamente.

peso de soluto que contiene su solución normal y esta concentración puede expresarse como 0.5 $N$, $\frac{1}{2}N$ o $N/2$.

Puesto que las concentraciones de las soluciones utilizadas en análisis volumétrico de precisión se encuentran usualmente en forma experimental, las concentraciones a menudo no pueden expresarse con números enteros o con fracciones simples. Es mejor expresarlas en fracciones decimales; por ejemplo, 0.1372 $N$.

## 4-8 Cálculos sencillos con equivalentes, miliequivalentes y normalidad

El uso de equivalentes (eq.), miliequivalentes (m.eq.) y normalidad es tan extenso en Química Analítica y los términos son tan fundamentales, que en este punto es esencial un claro entendimiento de ellas. En la Tercera Parte se presentará un estudio más detallado aplicado particularmente al análisis cuantitativo.

Aquí sólo se considerarán las reacciones más simples entre ácidos bases y sales más comunes y se cita como ejemplo, el ácido sulfúrico. El peso molecular del $H_2SO_4$ es 98.08 g. Un mol o peso molecular gramo de $H_2SO_4$ es 98.08 g y una solución molar del ácido contiene, por tanto, esa cantidad de sulfato de hidrógeno puro en un litro de solución. Puesto que 98.08 g de $H_2SO_4$ tienen una capacidad neutralizadora equivalente a 2 átomos gramo (2.016 g) de hidrógeno como ion, el equivalente gramo del $H_2SO_4$ como ácido es 98.08/2 = 49.04 g, que es equivalente en capacidad neutralizadora a un átomo gramo (1.008 g) de hidrógeno como ion. El peso miliequivalente gramo es de 0.04904 g. Una solución normal de ácido sulfúrico, por tanto, contiene 49.04 g de $H_2SO_4$ en un litro de solución o 0.04904 g de $H_2SO_4$ en un mililitro de solución. Una solución 1 $M$ de ácido sulfúrico es 2 $N$; una solución 1 $N$ de ácido sulfúrico es $\frac{1}{2}N$.

El hidróxido de sodio es una base con un peso molecular de 40.00. El peso equivalente gramo del NaOH es 40.00 g puesto que esa cantidad es neutralizada por 1.008 g de $H^+$ (o producirá 17.008 g de $OH^-$). Una solución normal de NaOH contiene 40.00 g en un litro de solución y, al mismo tiempo, también es una solución molar y una solución formal.

El peso o equivalente gramo de una sal simple se determina en la misma forma como el de un ácido o una base, es decir, tomando como referencia 1.008 g de $H^+$. En el caso de la sal de un metal, el peso equivalente es normalmente el peso molecular de la sal dividido entre el número de oxidación total representado por los átomos de metal en la fórmula.

Los pesos equivalentes de unos cuantos ácidos, bases y sales, se muestran en la figura 1. *Puesto que estas cantidades son equivalentes al mismo estándar, también son equivalentes entre sí.*

En cada caso, cuando la cantidad especificada se disuelve en 1 litro de solución, producirá una solución 1 $N$.

Se infiere que 1 litro de HCl 1 $N$ neutralizará 1 litro de NaOH 1 $N$, 1 $N$ litro de $Ba(OH)_2$ 1 $N$, o 1 litro de *cualquier* base 1 $N$. 1 l de $H_2SO_4$ 1 $N$ también se neutralizará con 1 l de cualquier base 1 $N$. En forma más general, cierto volu-

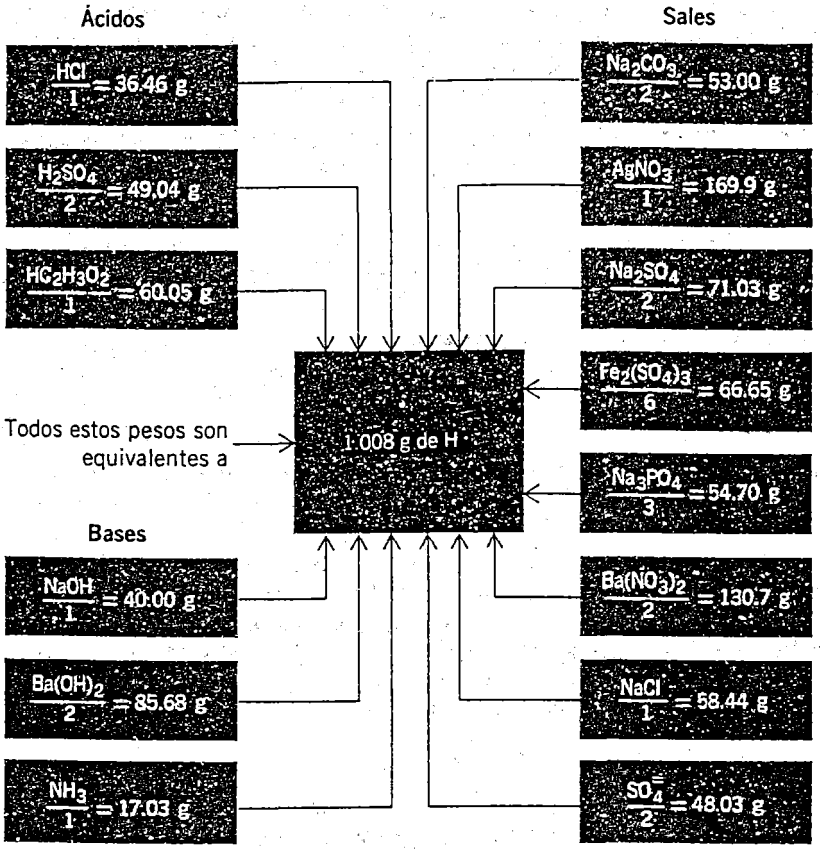



**Fig. 1 Pesos en equivalente gramo de algunos ácidos, bases y sales.**

men de cualquier ácido neutralizará el mismo volumen de cualquier base de la misma normalidad.

De la misma forma, 1 litro de $AgNO_3$ 1 *N* precipitará el cloro de 1 litro de NaCl 1 *N* o 1 litro de $BaCl_2$ 1 *N* y el último precipitará justamente el sulfato de 1 litro de $Na_2SO_4$ 1 *N* o un litro de $Fe_2(SO_4)_3$ 1 *N*.

Se encuentra que, cuando dos soluciones de igual *molaridad* reaccionan, los volúmenes se encuentran en una relación simple entre sí. Pero cuando dos soluciones de igual *normalidad* reaccionan, los volúmenes de las soluciones son *iguales*.

Puesto que los volúmenes de los reactivos en Química Analítica se miden normalmente en mililitros más que en litros, es más conveniente considerar una solución normal como la que contiene 1 peso miliequivalente gramo/ml. Por lo tanto, los pesos miliequivalentes gramo presentes en una solución pueden encontrarse a partir de la relación simple.

Número de mililitros × normalidad = número de pesos miliequivalentes gramo

o

$$\text{ml} \times N = \text{número de pesos miliequivalentes.} \quad \text{(véase la nota de pie de la sección 4.7)}$$

Así 2.00 ml de HCl 6.00 $N$ contiene 12.0 pesos miliequivalentes o $12.0 \times \frac{\text{HCl}}{1\,000} = 0.438$ g de cloruro de hidrógeno. Esto neutralizará exactamente 12.0 miliequivalentes de cualquier base; por ejemplo, 4.00 ml de NaOH 3.00 $N$, 4.00 ml de $Na_2CO_3$ 3.00 $N$ o 80.0 ml de $Ba(OH)_2$ 0.150 $N$.

Se infiere que, cuando las soluciones A y B interaccionan mutuamente hasta que la reacción sea completa,

$$\text{ml}_A \times N_A = \text{ml}_B \times N_B$$

**Ejemplo 1** ¿Cuál es la molaridad aproximada y la normalidad de una solución de $H_2SO_4$ al 13%? ¿A qué volumen deben diluirse 100 ml del ácido para preparar una solución 1.50 $N$?

*Solución* De la tabla de gravedades específicas del Apéndice, la gravedad específica del ácido es 1.090.

1 l pesa 1 090 g y contiene $1\,090 \times 0.130 = 142$ g de $H_2SO_4$
1 mol de $H_2SO_4 = 98.08$ g
Molaridad de la solución $= 142/98.08 = 1.45\ M$ *Resp.*
1 g eq. de $H_2SO_4 = H_2SO_4/2 = 49.04$ g
Normalidad de la solución $= 142/49.04 = 2.90\ N$ *Resp.*
100 ml contienen 290 m.eq. de $H_2SO_4$
Después de la dilución, $x$ ml de 1.50 $N$ contienen 290 m.eq.
$x \times 1.50 = 290$
$x = 193$ ml* *Resp.*

**Ejemplo 2** Una solución contiene 3.30 g de $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ en cada 15.0 ml. ¿Cuál es su normalidad? ¿Cuál es su molaridad? ¿Con cuántos ml de ácido acético $HC_2H_3O_2$ 3.10 $N$, reaccionarán 25.0 ml del carbonato, de acuerdo con la ecuación $2H^+ + CO_3^= \longrightarrow H_2O + CO_2$? ¿Con cuántos ml de $H_2SO_4$ 3.10 $N$ reaccionarán 25.0 ml del carbonato?

*Solución*

Peso en moles $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O = 286$

Peso equivalente $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O = \frac{286}{2} = 143$

Peso miliequivalente $= 0.143$

La solución contiene $\frac{3.30}{15.0} = 0.220$ g/ml

* La dilución se hace por tanto, agregando 93 ml de agua. Sin embargo, el volumen de un líquido que se obtiene mezclando volúmenes medidos de diferentes soluciones o de una solución y agua, no siempre son precisamente la suma de los volúmenes de los componentes, aunque, en casos en que intervienen soluciones acuosas diluidas, el error debido a este concepto es generalmente despreciable en cálculos con tres cifras significativas.

Una solución normal contendrá 0.143 g/ml

$$\text{Normalidad} = \frac{0.220}{0.143} = 1.54\ N \qquad \textit{Resp.}$$

$$\text{Molaridad} = \frac{0.220}{0.286} = 0.77\ M \qquad \textit{Resp.}$$

$$x \times 3.10 = 25.0 \times 1.54$$

$$x = 12.4 \text{ ml } HC_2H_3O_2 \qquad \textit{Resp.}$$

$$= 12.4 \text{ ml } H_2SO_4 \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 3** (*a*) ¿De qué normalidad sería como sal de aluminio una solución 0.100 *M* de sulfato de aluminio, $Al_2(SO_4)_3$? (*b*) ¿De qué normalidad sería como sulfato? (*c*) ¿Cuántos miliequivalentes de la sal están contenidos en cada mililitro? (*d*) ¿Qué volumen de $NH_4OH$ 6.00 *N* se requeriría para reaccionar con el aluminio en 35.0 ml de la solución salina de acuerdo con la ecuación $Al^{3+} + 3NH_4OH \longrightarrow \underline{Al(OH)_3} + 3NH_4^+$? (*e*) ¿Qué volumen de solución $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 6.00 *N* se requeriría para precipitar el sulfato, de 35.0 ml de la solución? (*f*) ¿Cuántos gramos de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ están contenidos en cada mililitro de la solución mencionada?

*Solución*

(*a*) 1 mol $Al_2(SO_4)_3$ = 6 eq. ($2\ Al^{3+} \doteq 6H^+$)

0.100 *M* = 0.600 *N* como sal de Al *Resp.*

(*b*) = 0.600 *N* como sulfato *Resp.*

(*c*) 0.600 miliequiv/ml *Resp.*

(*d*) $ml_A \times N_A = ml_B \times N_B$

$$x \times 6.00 = 35.0 \times 0.600$$

$$x = 3.50 \text{ ml} \qquad \textit{Resp.}$$

(*e*) $ml_A \times N_A = ml_B \times N_B$

$$x \times 6.00 = 35.0 \times 0.600$$

$$x = 3.50 \text{ ml} \qquad \textit{Resp.}$$

$$(f)\ 6.00 \times \frac{BaCl_2 \cdot 2H_2O}{2\,000} = 0.733 \text{ g} \qquad \textit{Resp.}$$

## PROBLEMAS

***4-1.** ¿Qué fracción del peso molecular representa el peso miliequivalente (p.m.eq.) (*a*) del ácido $SO_2$ (suponiendo neutralización completa), (*b*) de la base $Ag_2O$ y (*c*) de la sal $Zn_3(AsO_4)_2$?

***4-2.** (*a*) ¿Cuántos g de $K_2SO_4$ están contenidos en 50.0 ml de solución 0.200 *N*? (*b*) ¿Cuántos milimoles de $K_2SO_4$ están presentes?

*4-3. (*a*) ¿Cuál es la normalidad de una solución de $NH_4OH$ con una gravedad específica de 0.900? (*b*) ¿Cuántos ml de $H_2SO_4$ 13.0 *N* serían neutralizados por 15.0 ml del $NH_4OH$? (*c*) ¿A qué volumen deben diluirse 250 ml del $H_2SO_4$ 13.0 *N* para hacer una solución 5.00 *M*? (*d*) ¿Cuál es la gravedad específica aproximada del $H_2SO_4$ diluido?

*4-4. Una solución de $H_3PO_4$ al 30% tiene una gravedad específica de 1.180. (*a*) ¿Cuál es su normalidad como ácido suponiendo que reacciona con una base para formar $HPO_4^=$? (*b*) ¿Cuál es su concentración molar?

*4-5. (*a*) ¿Cuántos g de $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ se requieren para preparar 500 ml de solución 0.550 *N*? (*b*) ¿Cuál es la concentración formal de la solución y cuántos ml de $AgNO_3$ 1.00 *M* se requerirían para precipitar todo el cloro de 20.0 ml de la solución?

*4-6. (*a*) ¿A qué volumen deben diluirse 50.0 ml de una solución de $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 0.400 *N* para preparar una solución de la sal que sea 0.0500 *M*? (*b*) ¿Cuántos ml de $NH_4OH$ 0.200 *N* se requieren para precipitar todo el Cr como $Cr(OH)_3$ a partir de 20.0 ml de la solución original sin diluir?

*4-7. Una solución de $H_2SO_4$ 6.00 *N* tiene una densidad de 1.18 g/ml. (*a*) ¿Cuál es la concentración molar? y (*b*) ¿cuál es la concentración molal de la solución? (Véase la nota al pie en la sección 4.6.)

*4-8. Una pieza de Al metálico que pesa 2.70 g se trata con 75.0 ml de $H_2SO_4$ (gravedad específica 1.18 de 24.7% de $H_2SO_4$ en peso). Después que el metal se disuelve ($\underline{2Al} + 6H^+ \longrightarrow 2Al^{3+} + \overline{3H_2}$), la solución se diluye hasta tener 400 ml. Calcúlese (*a*) la normalidad de la solución resultante en $H_2SO_4$ libre, (*b*) la normalidad de la solución con respecto a la sal de Al que contiene, (*c*) el volumen total de $NH_4OH$ 6.00 *N* que se requiere para neutralizar el ácido y precipitar todo el Al como $Al(OH)_3$ a partir de 50.0 ml de la solución, (*d*) el volumen de solución de $BaCl_2$ 0.100 *N* que se requiere para precipitar todo el sulfato a partir de otros 50.0 ml de la solución.

4-9. ¿Qué fracción del peso molecular representa el peso equivalente (*a*) de la base $Ce_2O_3$, (*b*) de la sal $Ca_3(PO_4)_2$ y (*c*) del ácido $As_2O_5$ (suponiendo reacción con una base para formar $H_2AsO_4$)?

4-10. (*a*) ¿Cuántos ml de $H_2SO_4$ 2.30 *M* serán neutralizados por 15.8 ml de NaOH 3.20 *M*?, (*b*) ¿cuántos ml de solución de ácido oxálico $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 0.0460 *N* serán neutralizados por 10.0 ml de NaOH 0.0510 *N* y por 10.0 ml de $Ba(OH)_2$ 0.0510 *N*?, (*c*) ¿cuántos ml de ácido acético $HC_2H_3O_2$ 0.0460 *N* y cuántos ml de $H_2SO_4$ 0.0460 *N* serán neutralizados por 10.0 ml de NaOH 0.510 *N*?

4-11. (*a*) ¿A qué volumen deben diluirse 25.0 ml de HCl (gravedad específica 1.100) para hacer una solución de HCl con una gravedad específica de 1.040?, (*b*) ¿cuántos ml de $Ba(OH)_2$ 0.0500 *N* se requieren para neutralizar 4.00 ml de la solución diluida resultante?

4-12. Dada una solución de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ al 12.0% (gravedad específica = 1.04), (*a*) ¿cuál es la normalidad de la solución como ácido y (*b*) cuántos ml de KOH 3.00 *M* serían neutralizados por 18.0 ml del ácido?

4-13. (*a*) ¿Cuántos ml de $BaCl_2$ 0.500 *N* se requerirían para precipitar todo el sulfato a partir de 10.0 milimoles de $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$?, (*b*) ¿cuántos ml de $AgNO_3$ 0.100 *N* se requerirían para precipitar todo el cloro de 8.30 ml de la solución de $BaCl_2$?

**4-14.** Una solución molal de $H_2SO_4$ como la del problema 4-10 tiene una densidad de 1.21 g/ml, (*a*) ¿cuál es la concentración molar y (*b*) ¿cuál es la normalidad de la solución?

**4-15.** ¿Cuál es la normalidad aproximada de una solución marcada con "$HNO_3$ 1:4"? (el $HNO_3$ concentrado normal tiene una gravedad específica de 1.42 y contiene, aproximadamente, 70% $HNO_3$ en peso).

**4-16.** Una solución de $H_3PO_4$ contiene 0.500 milimoles/ml, (*a*) ¿cuántos ml de KOH 1.20 *N* se requieren para convertir 5.00 ml del ácido en $H_2PO_4^-$? (*b*) ¿a qué volumen deben diluirse 25.0 ml del ácido original para hacer la solución 1.10 *N* como un fosfato?

**4-17.** (*a*) ¿Cuántos g de $FeCl_3$ están contenidos en 25.0 ml de solución de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 0.520 *N*? (*b*) ¿Cuántos milimoles de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ se obtendrían al evaporar la solución hasta sequedad? (*c*) ¿Cuántos ml de $NH_4OH$ 0.200 *N* se requieren para reaccionar con 25.0 ml de la solución férrica y precipitar todo el Fe como $Fe(OH)_3$? (*d*) ¿Cuál es la concentración formal de la solución original?

**4-18.** 16 milimoles de metal Cr se disuelven en una solución de 44.0 milimoles de $H_2SO_4$ en $H_2O$ ($2\underline{Cr} + 6H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3\overline{H_2}$), y la solución se diluye después a 250 ml. Calcule (*a*) la normalidad de la solución resultante en $H_2SO_4$ libre, (*b*) la normalidad de la solución en función de la sal crómica que contiene, (*c*) el número de ml de $BaCl_2$ 3.00 *N* requeridos para precipitar todo el sulfato de la mitad de la solución y (*d*) el número total de ml de $NH_4OH$ 3.00 *N* requeridos para neutralizar el ácido y precipitar toda la sal crómica [como $Cr(OH_3)$] de la otra mitad de la solución.

# Reacciones y Constantes de Equilibrio

(Véase el capítulo 28 sobre análisis acerca de la cinética de las reacciones químicas.)

## 5-1 Ecuaciones termoquímicas

Las reacciones químicas tienen lugar invariablemente ya sea con desprendimiento de calor (*reacciones exotérmicas*) o con absorción de calor (*reacciones endotérmicas*). La unidad de calor es la *caloría*. Aunque puede darse una definición muy exacta en términos de energía eléctrica, la caloría puede definirse simplemente como la cantidad de calor requerida para elevar, en un grado, la temperatura de un gramo de agua líquida. Un kilogramo caloría (kg cal) o kilocaloría (kcal) es igual que 1 000 calorías.

Cuando se escribe una ecuación termoquímica, se suma algebraicamente hacia la derecha de la ecuación el número de calorías o kcal que representan el calor desprendido (con signo positivo) o el calor absorbido (con signo negativo). La temperatura de las sustancias iniciales debe ser, normalmente, la misma que la de los productos y debe especificarse y también debe indicarse el estado físico de cada sustancia. En este libro, a menos que se especifique otra cosa, puede suponerse una temperatura de 25°C y los símbolos $g$, $l$ y $s$ se utilizarán para definir un gas, un líquido y un sólido respectivamente. Además, el símbolo *ac* indica una solución tan diluida como para no producir efecto calorífico apreciable al añadir más agua.

Cuando las ecuaciones termoquímicas se suman o se restan algebraicamente para obtener una nueva ecuación, los valores térmicos deben manejarse en forma similar. Cuando se combinan ecuaciones en esta forma, los efectos térmicos cuantitativos de las reacciones pueden determinarse en casos en que tales efectos térmicos no pueden determinarse fácilmente en forma directa por medios experimentales. Aquí se aplica la *Ley de Hess*, que establece que, a presión constante, el calor total de una reacción química es independiente de

los pasos intermedios que intervienen. A continuación se dan como ejemplos ecuaciones termoquímicas de varios tipos. Los valores térmicos corresponden al número de moles gramo de sustancias que se muestran en la ecuación indicada.

Calor de fusión del hielo:

$$H_2O(s) \xrightarrow{0°C} H_2O(l) - 1\,436 \text{ cal}$$

Calor de vaporización del agua:

$$H_2O(l) \xrightarrow{100°C} H_2O(g) - 9\,710 \text{ cal}$$

Calor de transición del azufre:

$$S(s, \text{monoclínico}) \xrightarrow{95°C} S(s, \text{rómbico}) + 93 \text{ cal}$$

Calor de combustión del metano:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \xrightarrow{25°C} CO_2(g) + 2H_2O(l) + 212.8 \text{ kg cal}$$

Calor de formación del agua:

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \xrightarrow{25°C} H_2O(l) + 68.3 \text{ kg cal}$$

Calor de neutralización de ácidos fuertes con bases fuertes:

$$H^+(ac) + OH^-(ac) \xrightarrow{25°C} H_2O\,(l) + 13\,600 \text{ cal}$$

Los libros de consulta sobre Química dan, en tablas, los efectos térmicos molares de muchas reacciones de varios tipos. Debe notarse, sin embargo, que un valor de efecto térmico, como el calor de formación o el calor de combustión, puede expresarse como un cambio en el *contenido* de calor, y esto se simboliza con $\Delta H$. El signo de este valor es el contrario del que se usa como parte de una ecuación. Así, en la reacción expresada por la ecuación $C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 94.0$ kcal el valor $\Delta H$ es de $-94.0$ kcal, puesto que el producto $CO_2$ tiene un menor contenido de calor que el que tienen los reactivos.

Debe recordarse que, cuando es necesario multiplicar una ecuación por un factor, el valor calorífico también debe multiplicarse.

**Ejemplo 1** Calcule el calor de hidrogenación del etileno, $C_2H_4$, de acuerdo con la ecuación

$$C_2H_4(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g) + x \text{ kg cal}$$

a partir de los siguientes datos:

$$C_2H_4(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l) + 337.2 \text{ kg cal}$$
$$2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(l) + 745.6 \text{ kg cal}$$
$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) + 68.3 \text{ kg cal}$$

*Solución* Invirtiendo la segunda ecuación y dividiéndola entre 2, se obtiene

$$2CO_2(g) + 3H_2O(l) \longrightarrow C_2H_6(g) + 3\tfrac{1}{2}O_2(g) - 372.8 \text{ kg cal}$$

Agregando lo anterior a la suma de las otras dos ecuaciones, se obtiene

$C_2H_4(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g) + 32.7$ kg cal *Resp.*

El efecto térmico cuantitativo de las reacciones puede encontrarse a partir de los calores de formación de sus partes componentes. Tales calores de formación para muchos compuestos se listan en los manuales y representan los calores de formación de los compuestos a partir de sus elementos constitutivos. A este respecto, los elementos químicos en su estado ordinario se supone que tienen un calor de formación de cero.

**Ejemplo 2** Dados los siguientes calores de formación:

$Fe(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow FeO(s) + 64.3$ kg cal $\quad \Delta H = -64.3$ kg cal
$2Fe(s) + \frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow Fe_2O_3(s) + 198.5$ kg cal $\quad \Delta H = -198.5$ kg cal

complete la siguiente ecuación:

$2FeO(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow Fe_2O_3(s) + x$ kg cal

¿La reacción es exotérmica o endotérmica?

*Solución*

$2FeO = 2 \times 64.3 = 128.6$ kg cal
$\frac{1}{2}O_2 = 0$ kg cal
$Fe_2O_3 = 198.5$ kg cal
$x = 198.5 - 128.6 = 69.9$ kg cal $\quad \Delta H = -69.9$ kg cal *Resp.*
La reacción es exotérmica (hay pérdida en contenido de calor). *Resp.*

**Ejemplo 3** Resuelva el problema dado en el ejemplo 1 a partir de los siguientes calores molares de formación:

$C_2H_4(g) \quad \Delta H = +11.8$ kg cal
$C_2H_6(g) \quad \Delta H = -20.2$ kg cal

*Solución*

$$\underset{+11.8}{C_2H_4(g)} + \underset{0}{H_2(g)} \longrightarrow \underset{-20.2}{C_2H_6(g)} + x \text{ kg cal}$$

Disminución en contenido de calor $= 11.8 - (-20.2) = 32.0$ kcal
$x$ = calor desprendido = 32.0 kcal *Resp.*

(*Nota:* Los valores calculados de los calores de formación de los compuestos a partir de sus constituyentes no son muy precisos. Los calores de reacción calculados a partir de estos valores pueden diferir un poco de los que se calculan a partir de calores de combustión. Sin embargo, la diferencia cae normalmente dentro del 5%.)

## PROBLEMAS

*5-1. Dadas las siguientes tres ecuaciones termodinámicas, encuentre el valor de $x$ en la última: $2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 136.0$ kcal; $C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 94.0$ kcal; $2C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2CO(g) + x$ kcal.

*5-2. Si la combustión en $O_2$ de 1.00 g de Al genera 7.101 kcal y la combustión de 1.00 g de C en un volumen limitado de $O_2$ para formar CO desprende 2.160 kcal, encuentre el valor de $x$ en la ecuación que representa la reducción de 1 mol de $Al_2O_3$: $Al_2O_3(s) + 3C(s) \longrightarrow 2Al(s) + 3CO(g) + x$ kcal.

*5-3. Dadas las ecuaciones termoquímicas en las que interviene el propileno $C_3H_6$ y el propano, $C_3H_8$: $C_3H_6(g) + 4\frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 3H_2O(l) + 490.2$ kcal; $C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l) + 526.3$ kcal; $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) + 68.3$ kcal. (*a*) Combínelas para obtener el valor de $x$ en la ecuación $C_3H_6(g) + H_2(g) \longrightarrow C_3H_8 + x$ kcal. (*b*) Calcule también el valor de $x$ a partir de los calores de formación del $C_3H_8$ ($\Delta H = -24.82$ kcal) y del $C_3H_6$ ($\Delta H = +4.88$ kcal).

*5-4. El calor molar de combustión del etileno $C_2H_4$ se muestra en la ecuación $C_2H_4(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l) + 331.6$ kcal. De la misma manera, $C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 94.0$ kcal y $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) + 68.3$ kcal. Calcúlese a partir de estos datos el valor de $\Delta H$ para el calor molar de formación del etileno a partir de sus elementos constitutivos.

*5-5. El valor de $\Delta H$ para el calor molar de formación de alcohol *n*-propílico líquido $C_2H_5CH_2OH$ es $-71.87$ kcal. El calor desprendido en la combustión de un átomo gramo de grafito para formar $CO_2$ es de 94.0 kcal y el calor desprendido en la combustión de un mol de $H_2$ es 68.3 kcal. Encuentre a partir de estos datos el calor de combustión del $C_2H_5CH_2OH$ líquido.

*5-6. El calor de solución de 1 mol de HCl gaseoso en un volumen infinito de agua, en función de $\Delta H$ es de $-17.53$ kcal. El calor de formación del HCl gaseoso se indica con la ecuación termoquímica $H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g) + 44.12$ kcal. Encuentre el valor de $x$ en: $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 + ac \longrightarrow HCl(ac) + x$ kcal.

5-7. Calcule el valor de $x$ en la ecuación termoquímica $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g) + x$ cal a partir de lo siguiente: $4NH_3(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2N_2(g) + 6H_2O(l) + 364\,000$ cal; $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) + 68\,300$ cal.

5-8. Si la combustión en $O_2$ de 1.00 g de Fe para formar $Fe_2O_3$ desprende 2 840 cal y la combustión de 1.00 g de C en un volumen limitado de $O_2$ para formar CO desprende 2 160 cal, (*a*) encuentre el valor de $x$ en la ecuación que representa la reducción de 1 mol de $Fe_2O_3$: $Fe_2O_3(s) + 3C(s) \longrightarrow 2\,Fe(s) + 3CO(g) + x$ cal. (*b*) ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?

5-9. El valor $\Delta H$ para el calor molar de formación del $C_2H_5OH$ (*l*) a partir de sus elementos constitutivos es $-66.4$ kcal. El calor desprendido en la combustión de un átomo gramo de $C(s)$ en $CO_2(g)$ es de 94.0 kcal y el de un mol de $H_2$ es de 68.3 kcal. Encuentre el calor de combustión del $C_2H_5OH$ a partir de esos datos.

5-10. Consulte un manual de Química para los calores de formación adecuados y calcule a partir de ellos el calor de reacción de $PbS(s) + 2PbO(s) \longrightarrow 3Pb(s) + SO_2(g)$.

5-11. Dadas las siguientes ecuaciones termoquímicas: $HCl(g) + ac \longrightarrow HCl(ac) + 36.0$ kcal; $Zn(s) + 2HCl(ac) \longrightarrow ZnCl_2(ac) + H_2 + 44.0$ kcal; $H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g) + 17.0$ kcal. Encuentre el valor de $x$ en la ecuación $Zn(s) + Cl_2(g) + ac \longrightarrow ZnCl_2(ac) + x$ kcal.

5-12. El calor de formación del HBr(*g*) se lista en función de $\Delta H$ como −8.66 kcal. El calor de solución de 1 mol de HBr(*g*) en 200 moles de $H_2O$ en función de $\Delta H$ es −19.88 kcal. Encuentre el valor de $x$ en la ecuación $H_2(g) + Br_2(g) + 200H_2O \longrightarrow 2HBr(200H_2O) + x$ kcal.

## 5-2 Efecto de la concentración en la velocidad de reacción

Aunque muchas reacciones que se encuentran en Química Analítica tienen lugar muy rápidamente, pocas toman un tiempo apreciable para completarse. En el campo de la Química Orgánica, la mayoría de las reacciones son lentas. Muchos factores como la temperatura, la presión, la superficie expuesta y la presencia de catalizadores influyen en la velocidad de reacción, pero un factor muy importante es la concentración.

Es lógico suponer que para que las moléculas o iones reaccionen, primero deben chocar con suficiente energía cinética y que la velocidad de la reacción debe ser proporcional al número de moléculas reaccionantes de cada tipo presentes en una unidad de volumen. Puesto que la velocidad es proporcional a la concentración de cada reactivo, es proporcional al producto de las concentraciones de todas ellas. En las expresiones matemáticas de velocidad, las concentraciones de las sustancias disueltas se expresan convencionalmente en moles por litro. En las reacciones de sustancias gaseosas, se utilizan las presiones parciales. Debe quedar claro que durante el progreso de una reacción, las concentraciones de las sustancias reaccionantes están continuamente decreciendo y la velocidad en cualquier momento está gobernada por las concentraciones en ese momento.

## 5-3 Reacciones de primer orden

Cuando una reacción se expresa en una ecuación química, el orden de la reacción se indica por el número de moléculas de sustancias reaccionantes que cambian durante la reacción. En una reacción de primer orden, sólo la concentración de una sustancia decrece. Esto se ilustra con la ecuación general $A \longrightarrow B + C$. Un ejemplo es la descomposición del éter dimetílico: $CH_3OCH_3 \longrightarrow CH_4 + CO + H_2$.

Otro ejemplo es la hidrólisis de la sacarosa (azúcar de caña) en glucosa y fructosa: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$. En esta reacción, aunque el agua es una de las sustancias reaccionantes, su concentración no cambia apreciablemente, puesto que la reacción tiene lugar en solución acuosa diluida. En condiciones constantes de acidez y volumen, la concentración de la sacarosa decrece con una velocidad proporcional a su concentración prevaleciente o, en general, para una reacción de primer orden en la que interviene la descomposición de la sustancia A,

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

La concentración molar de A se expresa aquí encerrando su fórmula entre corchetes. La expresión a la izquierda del signo de igualdad es la convención

matemática para designar la velocidad (es decir, el cambio de concentración de A con respecto al tiempo $t$) y el signo negativo indica una velocidad decreciente.

La expresión de la velocidad de reacción también puede darse en función de los productos de la reacción: en la reacción de la hidrólisis del azúcar, si $C_0$ es la concentración inicial de la sacarosa y $C$ la concentración de los productos,

$$\frac{dC}{dt} = k(C_0 - C)$$

Por medio de cálculo, esta ecuación puede convertirse en la ecuación

$$2.303 \log \frac{1}{1 - x} = kt$$

en la cual $x$ es la fracción de la sustancia reaccionante (es decir, $x = C/C_0$) en el tiempo $t$. El número 2.303 es el factor de conversión de un logaritmo natural en un logaritmo común y puede incorporarse en la constante $k$ para dar la fórmula simple, pero útil.

$$\log \frac{1}{1 - x} = Kt$$

Con tal expresión es posible calcular el tiempo requerido para la formación de una cantidad deseada de producto, o el grado de descomposición al final de un tiempo dado.

**Ejemplo 1** Si en cierta condición de acidez una solución 0.44 $M$ de sacarosa muestra una hidrólisis de 23.7% después de 8.00 h, ¿cuál será su concentración al final de 35.0 h y cuánto tiempo se requerirá para que las concentraciones de las tres azúcares sean iguales?

*Solución* Al final de las 8.00 h la fracción descompuesta $= x = 0.237$

$$\log \frac{1}{1 - x} = Kt$$

$$\log \frac{1}{1 - 0.237} = K \times 8.00$$

Despejando,

$$K = 0.01475$$

Al final de 35.0 h:

$$\log \frac{1}{1 - x} = 0.01475 \times 35.0$$

Despejando,

$$x = 0.696$$

$$0.696 \times 0.44 = 0.306\ M \qquad \textit{Resp.}$$

Las concentraciones de sacarosa, glucosa y fructosa son iguales cuando la mitad de la sacarosa se ha hidrolizado. Por tanto,

$$\log \frac{1}{1 - 0.50} = 0.01475 \times t$$

Despejando,

$t = 20.3$ h *Resp.*

La desintegración de un elemento radiactivo es un ejemplo de una reacción de primer orden, puesto que cada núcleo del elemento radiactivo se descompone independientemente de la presencia de otros átomos. El término *vida media* se aplica frecuentemente a elementos radiactivos y ocasionalmente a otras reacciones. Simplemente es el tiempo que se requiere para que la mitad de un reactivo se descomponga.

**Ejemplo 2** Si el 0.100% de una muestra de radio se descompone en $2\frac{1}{2}$ años, ¿cuál es la vida media del radio?

*Solución*

$$\log \frac{1}{1 - 0.00100} = K \times 2\tfrac{1}{2}$$

Despejando $K$ y sustituyendo su valor en la ecuación

$$\log \frac{1}{1 - 0.50} = Kt$$

se obtiene

$t = 1\,744$ años *Resp.*

No siempre es posible predecir el orden de una reacción a partir de la ecuación total que la representa. La reacción total puede consistir en una reacción lenta que es la que controla la velocidad de primer orden, combinada con una reacción secundaria rápida. Por ejemplo, la reacción general $2A \longrightarrow 4C + D$ podría ser de primer orden más que de segundo orden, ya que podría consistir en la reacción lenta de primer orden $A \longrightarrow B + C$ seguida de la reacción rápida $2B \longrightarrow 2C + D$. La combinación de estas dos ecuaciones (después de multiplicar la primera por 2) da la ecuación para la reacción total, pero la velocidad de la última queda controlada por la reacción de primer orden.

## 5-4 Reacciones de segundo orden

Una reacción de segundo orden puede ser del tipo $2A \longrightarrow$ productos, o del tipo $A + B \longrightarrow$ productos. La velocidad de la primera reacción en cualquier momento es proporcional al cuadrado de la concentración prevaleciente A; la

velocidad de la segunda es proporcional al producto de las concentraciones prevalecientes de A y B.

Un ejemplo del primer tipo es la descomposición del peróxido de hidrógeno ($2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$), aunque esto ocurre como una reacción de segundo orden sólo en circunstancias especiales. Un ejemplo del segundo tipo es la saponificación de un éster orgánico, como el acetato de etilo ($CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow C_2H_5OH + CH_3COONa$). Cuando, como en el último caso, los dos reactivos son sustancias diferentes, sólo se considerará el caso más simple donde las concentraciones de los dos reactivos son las mismas.

Si la concentración del reactivo (o la de cada uno de los dos reactivos) es $C_0$ y la de uno de los productos es $C$, entonces

$$\frac{dC}{dt} = k(C_0 - C)^2$$

Integrando, se obtiene

$$\frac{C}{C_0(C_0 - C)} = kt$$

y si se denomina con $x$ la fracción descompuesta ($x = C/C_0$), se obtiene

$$\frac{x}{1 - x} = ktC_0$$

Combinando las constantes $k$ y $C_0$, se obtiene una fórmula muy útil

$$\frac{x}{1 - x} = Kt$$

**Ejemplo 1** En la descomposición de segundo orden del $H_2O_2$ de acuerdo con la ecuación $H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$, si después de 9.2 minutos existe una descomposición del 43.7% y se han desprendido 18.0 ml de $O_2$, ¿qué volumen de $O_2$ se habrá desprendido al final de 30.8 min?

*Solución*

$$\frac{0.437}{1 - 0.437} = K \times 9.2$$

$$K = 0.0843$$

$$\frac{x}{1 - x} = 0.0843 \times 30.8$$

$$x = \frac{2.60}{3.60} = 0.723$$

$$\frac{72.3}{43.7} \times 18.0 = 29.8 \text{ ml} \qquad \textit{Resp.}$$

Como se ha establecido en el estudio de las reacciones de primer orden, no siempre es posible predecir el orden de una reacción a partir de la ecuación que

representa la reacción total. La ecuación para la reducción del peróxido de hidrógeno por el ácido yodhídrico se escribe: $H_2O_2 + 2H^+ + 2I^- \longrightarrow 2H_2O + I_2$. Esto podría parecer, a primera vista, una reacción de quinto orden, suponiendo que la reacción procede únicamente cuando la molécula de peróxido de hidrógeno, dos iones de yodo y dos iones de hidrógeno chocan simultáneamente. En realidad, la reacción es de segundo orden. Esto se explica suponiendo que ocurren las siguientes tres reacciones:

$$H_2O_2 + I^- \xrightarrow{\text{lenta}} H_2O + IO^-$$

$$H^+ + IO^- \xrightarrow{\text{rápida}} HIO$$

$$HIO + H^+ + I^- \xrightarrow{\text{rápida}} H_2O + I_2$$

La ecuación neta es la suma de estas tres, pero la primera controla la velocidad de la reacción total.

## 5-5 Reacciones de orden superior

Las matemáticas que intervienen en las reacciones de tercer orden, especialmente en casos en que los reactivos componentes se encuentran a concentraciones diferentes, son complicadas y no se van a analizar en este libro. Las reacciones de cualquier orden mayor del tercero prácticamente no existen, ya que la probabilidad de colisiones simultáneas entre cuatro o más moléculas o iones diferentes es muy pequeña.

## 5-6 Efecto de la temperatura en la velocidad de reacción

Puesto que la velocidad de una reacción queda gobernada por el número de colisiones en la unidad de tiempo, entre moléculas o iones en movimiento y puesto que la teoría cinética indica que el movimiento molecular es mayor a temperaturas mayores, se infiere que las reacciones químicas se aceleran con un incremento en la temperatura. Se han desarrollado relaciones matemáticas para varios tipos de reacciones, pero raramente se utilizan. El químico práctico debe saber que para la mayoría de las reacciones a temperaturas ordinarias, por cada 10°C de aumento en la temperatura, las velocidades de las reacciones se duplican.

## 5-7 Efecto de un catalizador en la velocidad de reacción

Un catalizador es una sustancia que acelera (o a veces retarda) una reacción, sin que intervenga en la misma. En la mayoría de los casos encontrados en Química Analítica, el mecanismo de la reacción acelerada requiere un paso en el cual el catalizador reacciona de alguna manera con el reactivo y otro paso en el cual se regenera nuevamente. Por ejemplo, la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno se acelera bastante por la presencia de pequeñas cantidades de ácido bromhídrico y el mecanismo es probablemente el que se indica en las reacciones

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2Br^- \longrightarrow Br_2 + 2H_2O$$
$$Br_2 + H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2H^+ + 2Br^-$$

En el caso de un catalizador sólido, uno o más de los reactivos puede absorberse sobre la superficie del sólido para proporcionar una alta concentración localizada, favorable para acelerar la reacción. En cualquier caso, los estados finales de equilibrio y, por tanto, los valores numéricos de las constantes de equilibrio, no son afectadas por la presencia de catalizadores.

## PROBLEMAS

*5-13. En la reacción de primer orden A $\longrightarrow$ B + C, si se requieren 60 min para convertir el 25% de A en sus productos, ¿cuánto tiempo más debe continuar la reacción para convertir el 75% de A?

*5-14. Cierto gas se descompone en dos productos gaseosos de acuerdo con la reacción de primer orden tipificada por la ecuación general A $\longrightarrow$ B + C. Si el gas original se encuentra en un sistema cerrado a una presión de 100 mm de Hg, (*a*) ¿cuál será la presión cuando se complete el 50% de la reacción?; (*b*) ¿cuando se complete el 100%?. (*c*) Si se requieren 10 min para la descomposición al 50%, ¿cuál será la presión del sistema al final de 30 min?

*5-15. Una muestra de acetato de metilo se hidrolizó en HCl aproximadamente 1 *N* a 25°C ($CH_3COOCH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3OH + CH_3COOH$). A intervalos se tomaron porciones alícuotas y se titularon con NaOH. Los siguientes volúmenes de NaOH se requirieron a los diferentes intervalos: 25.74 ml a los 0 s, 26.34 ml a los 339 s, 39.81 ml cuando se terminó la reacción. ¿Cuántos ml de NaOH se hubiera requerido para una porción alícuota al final de 45 min?

*5-16. (*a*) En una reacción de segundo orden del tipo 2A $\longrightarrow$ B + C, si se requieren 10.0 min para descomponer aproximadamente el 25% de la sustancia inicial, ¿qué tiempo total se requiere para descomponer el 75% de ella?, (*b*) conteste lo mismo para una reacción de primer orden del tipo A $\longrightarrow$ B + C.

*5-17. El radio se descompone por medio de una reacción de primer orden. Si toma $25\frac{1}{3}$ años para descomponerse en 1%, ¿cuál es su vida media?

*5-18. Cierta sustancia A se mezcla con una cantidad equimolar de sustancia B. Al final de 60 min había reaccionado el 75% de A. ¿Qué porcentaje aún no ha reaccionado al final de 120 min, si la reacción es (*a*) de primer orden en A e independiente de B (*b*) de primer orden en A y de primer orden en B?

*5-19. La descomposición del éter dimetílico [$CH_3OCH_3(g) \longrightarrow CH_4(g) + CO(g) + H_2(g)$] es una reacción de primer orden. El éter se encuentra en un sistema cerrado a una presión de 100 mm de Hg. Si se requieren *A* minutos para tener la presión total del gas a 200 mm ¿qué tiempo total (en función de *A*) se requeriría para tener la presión (*a*) a 250 mm, (*b*) a 298 mm?

*5-20. Una solución de cierto ácido orgánico contiene un ácido mineral inerte, que sirve como catalizador. El ácido orgánico se descompone en un producto neutral por medio de una reacción de primer orden. En intervalos, pequeñas porciones iguales se titulan

con álcali estándar. Muy al principio, la porción requiere 19.04 ml del álcali. Al final de 76.0 min, una porción requiere 16.90 ml. Al término de la reacción una porción requiere 10.71 ml. ¿Qué volumen de álcali se habrá usado para una porción después de 204 min?

*5-21. Una solución acuosa de $H_2O_2$ se descompone bajo la acción de un catalizador de yodo de acuerdo con la ecuación total $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$, pero debido a reacciones laterales, la reacción es de primer orden. Si al número de moles de $O_2$ formado le toman 40.0 min para igualar el número de moles de $H_2O_2$ que quedan sin descomponer, ¿cuántos minutos se requerirían para descomponer la cuarta parte del $H_2O_2$?

*5-22. El progreso de la hidrólisis de la sacarosa (véase el texto) puede seguirse cuantitativamente midiendo el ángulo de rotación de un rayo de luz polarizada pasando a través de una columna de la solución. En tal serie de mediciones en cierta solución de sacarosa a 30°C, el ángulo de rotación antes de la hidrólisis empieza en +57.90°, el ángulo de rotación de la sacarosa completamente hidrolizada es −15.45°. Después de 4.0 h de hidrólisis, el ángulo es de 48.50°. ¿Cuál será el ángulo de rotación al final de 40 h?

*5-23. La solubilidad del $PbCl_2$ a cierta temperatura es 38.66 milimoles por litro. Cuando se agita un exceso de $PbCl_2$ sólido con un litro de agua, 6.14 milimoles se disuelven en 10.25 min y 24.58 milimoles se disuelven en 60.0 min. Demuestre matemáticamente que lo anterior se apega a una reacción de primer orden y determine cuántos minutos se requieren para disolver el 90% de la sal en las mismas condiciones.

*5-24. Si la reacción de primer orden A ⟶ B + C se inicia a mediodía y a las 2.00 p.m. del mismo día el 80% de A se ha convertido en sus productos, ¿a qué hora se había convertido el 10% de A?

5-25. En una reacción de primer orden del tipo A ⟶ B + C, si se toman 20 min para descomponer el 30% de la sustancia inicial, ¿cuánto tiempo se requeriría para descomponer (*a*) el 60% de ella, (*b*) el total?; (*c*) conteste lo mismo para la reacción de segundo orden del tipo 2A ⟶ B + C.

5-26. En ciertas condiciones de temperatura y de acción catalítica, una solución de $H_2O_2$ en quinolina se descompone $2H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2H_2O$. En el punto en que se ha descompuesto la mitad, se han formado 20.6 ml de $O_2$ (en condiciones estándares). En 9.2 min se han descompuesto 0.00161 moles de $H_2O_2$; en 30.8 min se han formado 30.2 ml de $O_2$. (*a*) Demuestre, a partir de los valores respectivos de la constante de velocidad, que la descomposición corresponde a una reacción de segundo orden y no a una de primer orden, (*b*) encuentre el tiempo que se requiere para alcanzar el 80% de la descomposición.

5-27. Cantidades equimolares de A y B se mezclan y se disuelven. Reaccionan lentamente y después de 1 h, el 60% de A se ha agotado. ¿Qué porcentaje de A se agotará al final de 3 h, si la reacción es (*a*) de primer orden en A e independiente de B, (*b*) de primer orden en A y de primer orden en B?

5-28. El gas de éter dimetílico en un sistema cerrado a una presión de 100 mm de Hg se descompone por medio de la reacción de primer orden $CH_3OCH_3(g) \longrightarrow CH_4(g) + CO(g) + H_2(g)$. Si se requieren $A$ min para tener la presión total del gas a 125 mm, ¿qué tiempo total se requerirá para tener la presión a 280 mm?

5-29. De los datos dados en el problema 5.22, (*a*) determine la fracción de la sacarosa original que se ha hidrolizado cuando la rotación angular es cero y (*b*) encuentre el tiempo requerido para alcanzar este punto.

**5-30.** ¿Cuál es la relación numérica aproximada entre la vida media de una sustancia que se descompone por medio de una reacción de primer orden y el tiempo que se requiere para que se descomponga su milésima parte?

**5-31.** La oxidación del $Mn^{++}$ con el $S_2O_8^{=}$ para formar iones de permanganato y de sulfato tiene lugar solamente en presencia de iones de plata. Suponiendo que la acción catalítica se debe a la oxidación intermedia de $Ag^{+}$ a $Ag^{++}$ y que el último oxida los iones manganosos, escriba una ecuación balanceada para la reacción total y muestre cómo resulta combinando las dos ecuaciones que expresan los pasos intermedios.

**5-32.** Se midió la velocidad de hidrólisis de una solución al 17% de sacarosa en HCl 0.099 *N* a 35°C. En 9.82 min quedaba el 93.18% de la sacarosa original; en 93.18 min quedaba el 71.0%; en 589.4 min quedaba el 11.1%. (*a*) En estas condiciones, ¿cuántos minutos se requirieron para que se descomponga la mitad de la sacarosa? (*b*) ¿Qué incremento proporcional se esperaría si la temperatura fuese de 65°C en vez de 35°C?

**5-33.** En una solución acuosa en presencia de iones de yodo, el $H_2O_2$ se descompone $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$. Debido a que la reacción realmente se realiza en dos pasos, de los cuales el primero es una reacción de primer orden lenta, que controla la velocidad, la descomposición total es de primer orden. (*a*) Demuestre matemáticamente que esto es verdad a partir del hecho experimental que $\frac{1}{3}$ del $H_2O_2$ se descompone en 15.0 min y la mitad en 25.5 min. (*b*) Encuentre el tiempo requerido para encontrar el punto en el cual el número de moles de $O_2$ formadas iguala exactamente el número de moles de $H_2O_2$ que queda sin descomponer.

## 5-8 Principio de acción de las masas

Muchas reacciones en Química Analítica son reversibles. Esto significa que los productos de una reacción dada interaccionan, por lo menos hasta cierto punto, para dar las sustancias iniciales. Considérese reversible general entre las sustancias A y B a una temperatura dada, que producen las sustancias C y D de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

Al principio de la reacción, solamente las sustancias A y B están presentes. Éstas reaccionan a cierta velocidad para dar C y D y, a medida que se producen las últimas, las concentraciones de A y B disminuyen. Como se indica en la sección 5.2, la velocidad de reacción entre A y B en un momento dado es proporcional a las concentraciones efectivas prevalecientes de A y B en ese momento. La velocidad de la reacción hacia la derecha se expresa como sigue:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k'[A][B]^*$$

* Para el que no ha estudiado cálculo diferencial, puede explicársele que una expresión como $dx/dt$ simplemente significa "la velocidad de cambio de $x$ con respecto al tiempo $t$". El signo negativo indica velocidad decreciente.

donde [A] y [B] son las concentraciones molares efectivas prevalecientes de A y B, respectivamente; y $k'$ es una constante a una temperatura dada. A medida que las concentraciones de las sustancias C y D aumentan, estas sustancias a su vez reaccionan con un incremento constante de velocidad para producir A y B. La velocidad de esta reacción en cualquier momento es proporcional al producto de las concentraciones prevalecientes de C y D.

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = k''[C][D]$$

Cuando se ha establecido el equilibrio, estas dos velocidades son iguales; por tanto,

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k'}{k''} = K$$

En la reacción $A + 2B \rightleftharpoons C + D$, la velocidad de reacción A y B es proporcional a la concentración de A y al *cuadrado* de la concentración de B. Por tanto, en el equilibrio,

$$\frac{[C][D]}{[A][B]^2} = K$$

En forma más general, en la reacción $wA + xB + \ldots \rightleftharpoons yC + zD + \ldots$, la constante de equilibrio se expresa como:

$$\frac{[C]^y[D]^z}{[A]^w[B]^x} = K$$

Puesto que las velocidades de las reacciones hacia la derecha y hacia la izquierda generalmente no se afectan en la misma medida con un cambio en la temperatura, la constante de equilibrio $K$ está igualmente en función de la temperatura.

Aunque a esta constante con frecuencia se le denomina constante de acción de las masas y al principio que rige su aplicación principio de acción de las masas, el término no es rigurosamente correcto, ya que los factores que influyen no son las masas sino las concentraciones.

El principio de "acción de las masas" se aplica tanto a gases como a sustancias en solución y, en tales casos, la presión parcial de un gas, más que su concentración, se usa para expresar su efecto cuantitativo en un equilibrio. En Química Analítica, sin embargo, el principio se aplica en su mayoría a soluciones acuosas. A este respecto, como se indica en la sección 5-15, para resultados precisos en cálculos matemáticos, cuando se formulan constantes de equilibrio deben usarse las actividades y no las concentraciones molares. Sin embargo, cuando se aplican a las soluciones diluidas que normalmente se encuentran en Química Analítica, sólo un pequeño sacrificio en la exactitud es lo que origina el uso de las concentraciones expresadas como moles de soluto por litro de solución. Puesto que este método de expresar las concentraciones es congruente con el que se usa como base para otros tipos de cálculos analíticos, se aplica ampliamente en este libro.

En general, si una sustancia sólida interviene en un equilibrio químico, su concentración no se incluye en la formulación de la constante, puesto que la concentración del sólido es, en sí, esencialmente una constante y su actividad se toma como la unidad. Lo mismo es cierto para el agua en un equilibrio propio de las soluciones acuosas diluidas. Así, la constante para el equilibrio

$$CO_3^{=} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^{-} + OH^{-}$$

es simplemente

$$\frac{[HCO_3^{-}][OH^{-}]}{[CO_3^{=}]} = K$$

## 5-9 Constante del producto iónico del agua

El agua se disocia ligeramente en iones[1] hidrógeno e iones hidroxilo como sigue:

$$H_2O \rightleftharpoons H^{+} + OH^{-}$$

La expresión de acción de masa para esta disociación es simplemente

$$[H^{+}][OH^{-}] = K_w$$

puesto que la concentración del agua no disociada en soluciones acuosas diluidas es esencialmente una constante y, como se estableció antes, se omite para expresiones de acción de las masas. En cualquier solución acuosa, por tanto, el producto de la concentración molar de iones hidrógeno y la concentración molar de iones hidroxilo es una constante a una temperatura dada. Ésta se llama *constante del producto iónico* del agua y a 25°C tiene un valor de $1.0 \times 10^{-14}$.

$$[H^{+}][OH^{-}] = K_w = 1.0 \times 10^{-14} \quad \text{a } 25°C$$
$$= 1.2 \times 10^{-15} \quad \text{a } 0°C$$
$$= 5.8 \times 10^{-13} \quad \text{a } 100°C$$

En agua pura las concentraciones de iones hidrógeno y de iones hidroxilo son iguales; a 25°C cada una tiene el valor de $1.0 \times 10^{-7} M$.

## 5-10 Valor del pH

A menudo conviene expresar las concentraciones de iones hidrógeno en función del valor pH. El valor pH, como se formuló originalmente por Sörensen, simplemente es el logaritmo común del recíproco de la concentración de iones hidrógeno:

[1] El ion hidrógeno existe como una serie de hidratos, pero se expresa a menudo como el monohidrato $H_3O^{+}$. Éste ion se llama ion *hidronio* y se forma por la unión de un protón con una molécula del solvente. Puesto que este símbolo no ofrece ventajas particulares en cálculos analíticos, en este texto se usa el símbolo más simple $H^{+}$. La misma simplificación se hace en el caso de varios otros iones hidratados.

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} = -\log [H^+]$$

Más exactamente, es el logaritmo negativo de la *actividad* de los iones hidrógeno:

$$pH = -\log a[H^+]$$

Puesto que en los problemas de este libro en general se desprecian los valores de las actividades (véase la sección 5-15), la formulación original puede aplicarse con ventaja, sin mucho sacrificio de la exactitud. De igual forma, el valor pOH, aunque se usa menos, es el logaritmo negativo de la concentración de iones hidroxilos. El pH del agua pura a 25°C es 7.0. El valor del pH de soluciones ácidas es menor que 7.0; el valor del pH de soluciones alcalinas es mayor que 7.0. En general, a 25°C,

$$pH + pOH = 14.0$$

**Ejemplo 1** ¿Cuáles son el pH y la concentración de iones hidroxilo de una solución que es 0.0010 $M$ en HCl (ionización efectiva = 100%)?

*Solución*

$$[H^+] = 0.0010 = 1.0 \times 10^{-3}$$
$$pH = -\log (1.0 \times 10^{-3}) = 3.0 \qquad \textit{Resp.}$$
$$pOH = 14.0 - 3.0 = 11.0$$
$$[OH^-] = 1.0 \times 10^{-11} \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 2** La concentración de iones hidrógeno en cierta solución diluida de ácido sulfúrico es $2.0 \times 10^{-5}$ $M$. ¿Cuál es el pH? ¿Cuál es el pOH?

*Solución*

$$pH = -\log (2.0 \times 10^{-5}) = -(\log 2.0 + \log 10^{-5})$$
$$= -(0.30 - 5) = 4.70 \qquad \textit{Resp.}$$
$$pOH = 14.0 - 4.70 = 9.30 \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 3** El pH de cierta solución es 5.92. ¿Cuáles son el pOH, la concentración de iones hidrógeno y la concentración de iones hidroxilo?

*Solución*

$$pH + pOH = 14.0$$
$$pOH = 14.0 - 5.92 = 8.08 \qquad \textit{Resp.}$$
$$[H^+] = 10^{-5.92} = 10^{+0.08} \times 10^{-6} = 1.20 \times 10^{-6}\ M \qquad \textit{Resp.}$$
$$[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$
$$[OH^-] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.20 \times 10^{-6}} = 8.3 \times 10^{-9}\ M \qquad \textit{Resp.}$$

## PROBLEMAS

(Las temperaturas son a 25°C.)

*5-34. (*a*) ¿Cuál es el pH de una solución cuya concentración de iones hidrógeno es de $2.8 \times 10^{-3}$ *M*? ¿La solución es ácida o alcalina? (*b*) ¿Cuál es la concentración de iones hidrógeno de una solución con un valor de pOH de 4.17? ¿La solución es ácida o alcalina?

*5-35. ¿Cuál es el pH de (*a*) el HCl 0.010 *M* (100% de ionización efectiva), (*b*) NaOH 0.30 *M* (90% ionización efectiva), (*c*) una solución de HCl en la cual la concentración de iones hidrógeno es 8.0 *M*?

*5-36. ¿Cuál es la concentración de iones hidrógeno de una solución cuyo valor del pH es −0.55?

*5-37. (*a*) Dado un pH = 10.46, calcule $[H^+]$, $[OH^-]$ y el pOH. (*b*) Dado un $[OH^-] = 5.6 \times 10^{-2}$, calcule $[H^+]$, pH y pOH.

5-38. (*a*) ¿Cuál es el valor pOH de una solución cuya concentración de iones hidrógeno es de $5.3 \times 10^{-4}$ *M*? ¿La solución es ácida o alcalina? (*b*) ¿Cuál es la concentración de iones hidroxilo de una solución cuyo pH es 9.27? ¿La solución es ácida o alcalina?

5-39. ¿Cuál es el pH de (*a*) el $HNO_3$ 0.050 *M* (100% ionizado), (*b*) KOH 0.80 *M* (85% ionización efectiva), (*c*) una solución de HCl cuya concentración de iones hidrógeno es de 5.0 *M*?

5-40. ¿Cuál es la concentración de iones hidroxilo de una solución cuyo pOH = −0.27?

5-41. (*a*) Dado un pOH = 5.80, calcule $[H^+]$, $[OH^-]$ t pH. (*b*) Dado $[H^+] = 3.1 \times 10^{-9}$ *M*, calcule $[OH^-]$, pH y pOH.

## 5-11 Constante de ionización

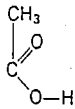
El principio de acción de las masas puede aplicarse al equilibrio en solución diluida entre las moléculas de un ácido débil o una base débil y sus iones. Así, el ácido acético $HC_2H_3O_2$* se encuentra parcialmente ionizado en solución como sigue:

$$HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons H^+ + C_2H_3O_2^-$$

Por lo tanto,

$$\frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = K_{HC_2H_3O_2}$$

Esto es, en una solución que contiene ácido acético, la concentración molar total de iones hidrógeno (de cualquier fuente) multiplicada por la concentración

*La fórmula estructural del ácido acético es  , y el químico orgánico normalmente expresa la fórmula en línea recta como $CH_3COOH$. Las abreviaturas HAc y AcOH se usan con frecuencia para el ácido y Ac− y AcO− para el ion acetato.

molar total de iones acetato (de cualquier fuente), dividida entre la concentración molar del ácido acético sin ionizar, es una constante a una temperatura dada. Este valor se llama constante de ionización del ácido acético. Su valor a 25°C es de $1.86 \times 10^{-5}$.

Una expresión similar puede establecerse para la ionización de una solución de amoniaco en agua. Aquí se supone que las moléculas de hidróxido de amonio se forman y, a su vez, se disocian parcialmente en iones amonio y iones hidroxilo.

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

La constante de ionización se expresa, por lo tanto,

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = K_{NH_4OH}$$

Puesto que las moléculas de hidróxido de amonio (si existen) están en equilibrio con el amoniaco y el agua, el equilibrio se expresa en forma más general como

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons (NH_4OH) \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

y la constante de ionización se escribe

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = K_{NH_4OH}$$

En cualquier caso, la concentración *total* de $NH_3$, ya sea disuelto como tal o combinado como $NH_4OH$, se usa en el denominador de la fracción, de manera que el valor numérico de la constante es la misma en los dos casos. A 25°C es de $1.75 \times 10^{-5}$.

Las constantes de ionización de algunos ácidos débiles y bases se dan en el Apéndice. Tales constantes de ionización se expresan en general por los símbolos $K_a$ y $K_b$, respectivamente.

Como a menudo es conveniente expresar las concentraciones de iones hidrógeno en términos de valores del pH, las constantes de ionización de los ácidos y las bases ($K_a$ y $K_b$) pueden expresarse en forma similar como funciones logarítmicas:

$$pK_a = -\log K_a$$
$$pK_b = -\log K_b$$

**Ejemplo 1** ¿Cuáles son la constante de ionización y el valor $pK_a$ del ácido acético a cierta temperatura, si en una solución 0.10 $M$ se encuentra ionizado en un 1.3%?

$$HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons H^+ + C_2H_3O_2^-$$

*Solución* Si 0.10 moles de $HC_2H_3O_2$ estuviesen completamente ionizados, darían 0.10 moles (o 0.10 iones gramo) de $H^+$ y 0.10 moles de $C_2H_3O_2^-$. Si está ionizado sólo al 1.3%, dará $0.10 \times 0.013 = 0.0013$ moles de $H^+$ y 0.0013 moles de $C_2H_3O_2^-$, dejando 0.0987 moles de moléculas de $HC_2H_3O_2$. Las concentraciones molares son, por tanto, como sigue:

$$[H^+] = 0.0013$$
$$[C_2H_3O_2^-] = 0.0013$$
$$[HC_2H_3O_2] = 0.0987$$

Sustituyendo éstas en la expresión anterior para la constante de ionización del ácido acético, se encuentra que

$$\frac{(0.0013)(0.0013)}{0.0987} = K_a$$

$$K_a = 1.7 \times 10^{-5} \qquad \textit{Resp.}$$

$$pK_a = -\log (1.7 \times 10^{-5}) = 4.77 \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 2** A cierta temperatura, el valor $pK_b$ del $NH_4OH$ es de 4.70. ¿Cuál es el valor del pH en una solución de $NH_4OH$ 0.20 $M$ a esa temperatura?

*Solución*

$$K_b = 10^{-4.70} = 10^{0.30} \times 10^{-5} = 2.0 \times 10^{-5}$$

Sea $x$ = concentración molar de $OH^-$ y de $NH_4^+$

$0.20 - x$ = concentración molar de $NH_3$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 2.0 \times 10^{-5}$$

$$= \frac{x^2}{0.20 - x} = 2.0 \times 10^{-5}$$

$$x = [OH^-] = 2.0 \times 10^{-3}$$

$$[H^+] = 5.0 \times 10^{-12}$$

$$pH = -\log (5.0 \times 10^{-12}) = 11.30 \qquad \textit{Resp.}$$

Los valores numéricos en las expresiones de acción de las masas no necesitan expresarse con más de dos, o cuando mucho tres, cifras significativas. Por tanto, a menudo pueden hacerse suposiciones para simplificar. En la ecuación fraccional anterior el valor de $x$ es tan pequeño, comparado con el valor de 0.20 del cual se sustrae, que bien puede escribirse dentro del límite de precisión

$$\frac{(x)(x)}{0.20} = 1.86 \times 10^{-5}$$

y, así, evitar la solución de una ecuación cuadrática.[1]

## 5-12 Efecto del ion común. Solución reguladora

Supóngase que en una solución diluida de ácido acético se disuelve una cantidad considerable de acetato de sodio, es decir, una sal del ácido acético altamente ionizada. La concentración total de ion acetato se incrementa mucho,

[1] En los casos en que no pueden hacerse tales suposiciones para simplificar, la fórmula para resolver la ecuación general $ax^2 + bx + c = 0$ es

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

pero, puesto que la constante de equilibrio $\frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{HC_2H_3O_2} = K_a$ debe mantenerse, la mayor parte de los iones hidrógeno presentes deben unirse con los iones acetato para formar más moléculas de ácido acético no disociado. En otras palabras, la reacción de equilibrio $HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons H^+ + C_2H_3O_2^-$ debe irse a la izquierda a un grado suficiente como para restablecer el valor numérico de la constante. La solución, por tanto, se vuelve mucho menos ácida, con una concentración de iones hidrógeno sólo ligeramente mayor que la del agua pura.

Un caso similar es aquel en el cual una sal de amonio se agrega a una solución de hidróxido de amonio. El ion común $NH_4^+$ reprime bastante la ionización $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons (NH_4OH) \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ ya que para mantener la constante de equilibrio $\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = K_b$, la concentración de iones hidroxilo debe disminuirse mucho. La concentración de hidroxilo de la solución resultante es sólo ligeramente mayor que la del agua pura.

En cada uno de los dos casos mencionados, se dice que la solución ha sido *regulada* por el ion común agregado. La combinación ácido acético-acetato de sodio, por ejemplo, tiene una baja concentración de iones hidrógeno que se afecta poco con la adición de pequeñas cantidades aun de un ácido o una base fuertes. En el primer caso, los iones hidrógeno agregados simplemente se unen con los iones acetato (aun presentes en exceso) para dar más ácido acético, cuya ionización se reprime por el acetato. En forma similar, la basicidad de una solución de hidroxilo de amonio regulada no queda muy afectada con la adición de pequeñas cantidades de un álcali fuerte, como el hidróxido de sodio o un ácido fuerte, como el ácido clorhídrico. Estos hechos se ilustran en el siguiente ejemplo 1, y en los problemas 5-54 y 5-71.

Las soluciones reguladas se usan mucho en análisis tanto cualitativos como cuantitativos para efectuar ciertas separaciones de elementos en donde es esencial controlar cuidadosamente la concentración de iones hidrógeno o de iones hidroxilo.

**Ejemplo 1** ¿Cuál es la concentración de iones hidrógeno en 500 ml de una solución 0.100 *M* de ácido acético de 25°C, si la solución contiene 2.00 g adicionales de iones acetato, agregados en forma de acetato de sodio ($K_{HC_2H_3O_2} = 1.86 \times 10^{-5}$)? ¿Cuál es la concentración de iones hidrógeno, si se introducen 4 milimoles de NaOH y 4 milimoles de HCl en la solución reguladora? ¿Cuál es el valor del pH en cada uno de los tres casos?

*Solución*

2.00 g $C_2H_3O_2^-$ por 500 ml = 0.0678 moles/l

Sea

$x$ = concentración de iones $H^+$

Entonces,

$x + 0.0678 =$ concentración de iones $C_2H_3O_2^-$

y

$0.100 - x =$ concentración de $HC_2H_3O_2$ no ionizado

Por tanto,

$$\frac{(x)(x + 0.0678)}{(0.100 - x)} = 1.86 \times 10^{-5}$$

o, puesto que $x$ es pequeña,

$$\frac{(x)(0.0678)}{0.100} \cong 1.86 \times 10^{-5}$$

Despejando

$$x = 2.74 \times 10^{-5}\ M \qquad \textit{Resp.}$$

$$\text{pH} = -\log (2.74 \times 10^{-5}) = 4.56 \qquad \textit{Resp.}$$

Después de agregar 4 milimoles (= 8 milimoles/litro) de $OH^-$,

$$HC_2H_3O_2 + OH^- \longrightarrow C_2H_3O_2^- + H_2O$$

Nueva concentración de $HC_2H_3O_2 = 0.100 - 0.008 = 0.092\ M$

Nueva concentración de $C_2H_3O_2^- = 0.0678 + 0.008 = 0.076\ M$

$$\frac{[H^+](0.076)}{0.092} = 1.86 \times 10^{-5}$$

$$[H^+] = 2.25 \times 10^{-5}\ M \qquad \textit{Resp.}$$

$$\text{pH} = -\log (2.25 \times 10^{-5}) = 4.65 \qquad \textit{Resp.}$$

Después de agregar 8 milimoles/litro de $H^+$

$$HC_2H_3O_2 + OH^- \longrightarrow C_2H_3O_2^- + H_2O$$

Nueva concentración de $C_2H_3O_2^- = 0.0678 - 0.008 = 0.060\ M$

Nueva concentración de $HC_2H_3O_2 = 0.100 + 0.008 = 0.108\ M$

$$\frac{[H^+](0.060)}{0.108} = 1.86 \times 10^{-5}$$

$$[H^+] = 3.35 \times 10^{-5}\ M \qquad \textit{Resp.}$$

$$\text{pH} = -\log (3.35 \times 10^{-5}) = 4.47 \qquad \textit{Resp.}$$

## 5-13 Principio de Le Châtelier

En términos generales, el principio o teorema de Le Châtelier establece que, cuando las sustancias están en equilibrio, cualquier cambio en las condiciones o factores que intervienen originarán un cambio en el equilibrio en tal sentido, que existe la tendencia a desviar el cambio y restablecer las condiciones origina-

les. En el caso de las soluciones, el efecto del ion común ya estudiado cubre el principio de Le Châtelier, ya que una reacción iónica se desplaza en la dirección que mantiene constante su ionización. En una reacción de equilibrio indicada por la ecuación general $A + B \rightleftharpoons C + D$, un incremento en la concentración de la sustancia C o de la sustancia D, o una disminución en la concentración de A o de B, desplaza la reacción hacia la izquierda.

El principio también es aplicable a las presiones de gas. Si en la reacción citada C es un gas, un incremento en la presión del sistema desplazaría la reacción hacia la izquierda. También el principio es aplicable a cambios de temperatura. Si la reacción es exotérmica ($A + B \rightleftharpoons C + D + x$ cal), un aumento en la temperatura originaría que la reacción se fuese a la izquierda; si la reacción es endotérmica, un aumento en la temperatura originaría que la reacción estuviese más cerca de ser completa.

## 5-14 Ionización de ácidos polibásicos. Equilibrios simultáneos

Los ácidos polibásicos (o polipróticos) tienen más de un ácido reemplazable y es característico de ellos ionizarse por etapas, cada etapa a un grado menor del que le precede. Así, la ionización primaria del ácido carbónico es

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \qquad K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 3.3 \times 10^{-7}$$

La ionización secundaria es

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{=} \qquad K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{=}]}{[HCO_3^-]} = 5.0 \times 10^{-11}$$

También es cierto que

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

La primera reacción es la principal, ya que su constante de ionización es alrededor de 10 000 veces mayor que la de la segunda. Las concentraciones de $H^+$ y $HCO_3^-$ son, aproximadamente, las mismas y las concentraciones de $CO_3^{=}$ y $OH^-$ son, por cierto, muy pequeñas.

En una solución de $NaHCO_3$ los diversos equilibrios coexistentes son como sigue:

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{=} \qquad K = K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{=}]}{[HCO_3^-]} = 5.0 \times 10^{-11} \qquad (1)$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_2CO_3 \qquad K = \frac{K_w}{K_1} = \frac{[OH^-][H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} = 3.0 \times 10^{-8} \qquad (2)$$

$$2HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3 + CO_3^{=} \qquad K = \frac{K_2}{K_1} = \frac{[H_2CO_3][CO_3^{=}]}{[HCO_3^-]^2} = 1.5 \times 10^{-4} \qquad (3)$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \qquad (4)$$

De estas reacciones, la tercera tiene una constante de equilibrio mucho mayor y, por tanto, representa la reacción principal. La concentración de iones hidrógeno de una solución de $NaHCO_3$, 0.10 *M* puede encontrarse, por tanto, a partir de las ecuaciones (3) y (1) mencionadas en la forma siguiente:

$$\frac{[H_2CO_3][CO_3^{=}]}{[HCO_3^{-}]^2} = \frac{[CO_3^{=}]^2}{(0.10)^2} = 1.5 \times 10^{-4}$$

$$[CO_3^{=}] = 1.2 \times 10^{-3}$$

Sustituyendo en la ecuación la constante de equilibrio de (1), se obtiene:

$$\frac{[H^+](1.2 \times 10^{-3})}{0.10} = 5.0 \times 10^{-11}$$

$$[H^+] = 4.0 \times 10^{-9}$$

$$pH = -\log (4.0 \times 10^{-9}) = 8.4$$

En una solución de $Na_2CO_3$, la reacción principal es de hidrólisis y queda representada por la ecuación

$$CO_3^{=} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^{-} + OH^- \qquad K = \frac{K_w}{K_2} = 2.0 \times 10^{-4}$$

La reacción de hidrólisis

$$CO_3^{=} + 2H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^- \qquad K = \frac{(K_w)^2}{K_1 K_2} = 6.0 \times 10^{-12}$$

sería despreciable, ya que su constante de equilibrio es muy pequeña.

Un ácido polibásico importante en Química Analítica es el sulfuro de hidrógeno. Su ionización primaria origina la formación de $H^+$ y $HS^-$ y la constante de ionización es

$$\frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = K_1 = 9.1 \times 10^{-8}$$

Los iones $HS^-$ se ionizan a su vez en $H^+$ y $S^{=}$, en cuyo caso

$$\frac{[H^+][S^{=}]}{[HS^-]} = K_2 = 1.2 \times 10^{-15}$$

Multiplicando las dos ecuaciones, la una por la otra, se tiene

$$\frac{[H^+]^2[S^{=}]}{[H_2S]} = K = 1.1 \times 10^{-22}$$

Una solución *saturada* de $H_2S$ es, aproximadamente, 0.10 *M* y $[H_2S] = 0.10$. Por tanto, en los casos en donde se precipitan elementos metálicos saturando sus soluciones con $H_2S$, $[H^+]^2[S^{=}] = 1.1 \times 10^{-23}$.

Se demuestra que la ionización del $H_2S$ es mucho mayor que la ionización secundaria y que la ionización no puede expresarse correctamente por la

ecuación $H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^=$. La concentración de iones $H^+$ en una solución de $H_2S$ no es el doble que la de los iones $S^=$. La ionización primaria de cualquier ácido polibásico es mucho mayor que la ionización secundaria.

**Ejemplo 1** ¿Cuál es aproximadamente la concentración de iones hidrógeno en una solución de sulfuro de hidrógeno que es 0.07 *M* en $H_2S$?

*Solución* Para resolver este problema, la expresión $\frac{[H^+]^2[S^=]}{[H_2S]} = 1.1 \times 10^{-22}$ no puede utilizarse, puesto que ni $[H^+]$ ni $[S^=]$ son conocidas y no hay una relación simple entre ellas. Por otro lado, aunque el $H_2S$ se ioniza en dos etapas, la primera ionización es tan grande con respecto a la segunda que, para obtener una respuesta aproximada, la última puede considerarse despreciable. En otras palabras, puede considerarse que casi todos los iones hidrógeno provienen de la ionización del $H_2S$ en $H^+$ y $HS^-$. Por tanto, $[H^+]$ y $[HS^-]$ son prácticamente iguales en valor y

$$\frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 9.1 \times 10^{-8}$$

o

$$\frac{(x)(x)}{0.07} = 9.1 \times 10^{-8}$$

$$x = 8 \times 10^{-5} \text{ mol/l} \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 2** ¿Cuál es la concentración de iones $S^=$ en 200 ml de una solución que es 0.050 *M* en $H_2S$ y que mediante la adición de HCl contiene un total de 0.12 equivalentes de iones $H^+$?

*Solución* Sea

$$x = \text{concentración molar de iones } S^=$$

$$0.050 - x = \text{aproximadamente } 0.050 = \text{concentración de } H_2S \text{ sin disociar}$$

$$0.12 \times 5 = 0.60 = \text{concentración de iones } H^+$$

$$\frac{(0.60)^2(x)}{0.050} = K = 1.1 \times 10^{-22}$$

$$x = 1.5 \times 10^{-23} \text{ mol/l} \qquad \textit{Resp.}$$

## 5-15 Actividad y coeficientes de actividad

En Química Analítica, los cálculos de acción de las masas se aplican, en general, al equilibrio que incluye electrólitos en solución. Puesto que las soluciones de electrólitos se vuelven cada vez más concentradas, el efecto cuantitativo en las propiedades, como la conductividad y la disminución del punto de congelamiento, se va haciendo progresivamente menor que el calculado sólo a partir del cambio neto en concentración molar. Del mismo modo, esto es cierto para el

equilibrio de acción de las masas. Este fenómeno se explicó antes suponiendo que los electrólitos están menos ionizados en soluciones más concentradas, que el grado de ionización se aproxima al 100% sólo a medida que la dilución tiende a infinito. Una explicación más satisfactoria se basa en la suposición de que la mayoría de las sales y de los llamados ácidos y bases fuertes se encuentran ionizados casi en forma completa en todas las soluciones acuosas, pero que la concentración efectiva, o *actividad* de los iones, disminuye debido a las fuerzas entre los iones positivos y los iones negativos. Estas fuerzas se reducen a mayores diluciones, puesto que los iones se encuentran más distanciados entre sí.

Para obtener resultados exactos en las expresiones de acción de las masas, deben usarse las actividades o concentraciones efectivas más que usar las concentraciones molares. La actividad $a$ de un ion o molécula puede encontrarse multiplicando su concentración molar $c$ por un coeficiente de actividad $f$.

$$a = fc$$

Un *coeficiente de actividad* es, por tanto, un factor que convierte una concentración molar en un valor que expresa cuantitativamente el verdadero efecto de acción de las masas. Así, la constante de ionización del ácido acético se expresa en forma correcta como

$$\frac{f_1[H^+] \times f_2[C_2H_3O_2^-]}{f_3[HC_2H_3O_2]} = K$$

en donde $f_1$, $f_2$ y $f_3$ son los coeficientes de actividad del ion hidrógeno, del ion acetato y de la molécula de ácido acético, respectivamente.

Los coeficientes de actividad varían con la temperatura y, en general, decrecen con un aumento en la concentración. El coeficiente de actividad del HCl 0.01 $M$ es 0.92, el del HCl 0.05 $M$ es 0.86 y el del HCl 0.10 $M$ es 0.82. También, en general, en las mismas condiciones de concentración y temperatura, los coeficientes de actividad de los electrólitos con valencia del tipo $A^+B^-$ son mayores que las de valencia de los tipos $(A^-)_2B^{++}$ y $A^{++}(B^-)_2$ son aún mayores que los del tipo $A^{++}B^{--}$. Por ejemplo, el coeficiente de actividad del $BaCl_2$ 0.01 $M$ es 0.72; el del $MgSO_4$ 0.01 $M$ es 0.40. La actividad de un electrólito dado también está influida por la presencia de otro electrólito en la solución.

En general, es difícil determinar, sea con experimentos o con otros métodos, los valores numéricos de los coeficientes de actividad bajo cualesquiera condiciones, excepto las más simples; pero en el caso de soluciones relativamente diluidas (por ejemplo 0.01 $F$ o menores) y particularmente las que requieren iones univalentes, los coeficientes de actividad no están muy lejos de la unidad, de manera que no se introduce un grave error cuando se usan concentraciones molares en vez de actividades. Puesto que las concentraciones en la mayoría de las operaciones analíticas son relativamente bajas y puesto que rara vez se requiere una alta precisión para cálculos analíticos en que intervienen las constantes de equilibrio, los coeficientes de actividad pueden omitirse sin originar grave error. Por esta razón, en los cálculos de este libro, no se incluyen.

## 5-16 Constantes de disociación de iones complejos

Un ion complejo es aquel que está en equilibrio con sus constituyentes. Estos constituyentes son, en general, un ion positivo simple y un ion negativo o una molécula neutra. El principio de acción de las masas puede aplicarse a las soluciones diluidas de tales iones. Así, el ion aminocobre (o amonio-cobre) $Cu(NH_3)_4^{++}$, se ioniza ligeramente como sigue:

$$Cu(NH_3)_4^{++} \rightleftharpoons Cu^{++} + 4NH_3$$

Su constante de disociación se expresa, por tanto, como:

$$\frac{[Cu^{++}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{++}]} = K \qquad (= 4.6 \times 10^{-14})$$

Esto significa que, en una solución diluida que contiene el ion complejo, la concentración molar total de los iones cúpricos simples presentes, multiplicada por la cuarta potencia de la concentración molar total de amoniaco ($NH_3 + NH_4OH$), dividida entre la concentración molar del ion complejo sin disociar, es una constante a una temperatura dada.

Los iones complejos de este tipo que se encuentran frecuentemente en Química Analítica son $Ag(NH_3)_2^+$, $Cu(NH_3)_4^{++}$, $Cd(NH_3)_4^{++}$, $Ni(NH_3)_4^{++}$, $CO(NH_3)_6^{3+}$, $Zn(NH_3)_4^{++}$.

Los iones complejos importantes del cianuro incluyen $Fe(CN)_6^{4-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Ag(CN)_2^-$, $Cd(CN)_4^=$, $Cu(CN)_3^=$, $Hg(CN)_4^=$, $Co(CN)_6^{3-}$ y $Ni(CN)_4^=$. Los haluros complejos como el $SnCl_6^=$ y $HgI_4^=$ y los oxalatos complejos como el $Mg(C_2O_4)_2^=$ también son comunes.

**Ejemplo 1** ¿Cuál es la concentración molar de los iones mercúricos y de los iones de cianuro en una solución de $K_2Hg(CN)_4$ 0.10 *M*? [La constante de disociación del $Hg(CN)_4^= = 4.0 \times 10^{-42}$].

*Solución*

$$\frac{[Hg^{++}][CN^-]^4}{[Hg(CN)_4^=]} = 4.0 \times 10^{-42}$$

Sea $x$ = concentración de $Hg^{++}$ en la disociación:

$$Hg(CN)_4^= \rightleftharpoons Hg^{++} + 4CN^-$$

Entonces,

$$4x = \text{conc. de } CN^-$$

$$0.10 - x = 0.10 \text{ (aprox.)} = \text{conc. de } Hg(CN)_4^=$$

$$\frac{(x)(4x)^4}{0.10} = 4.0 \times 10^{-42}$$

$$x = 1.1 \times 10^{-9}\ M\ Hg^{++} \qquad \textit{Resp.}$$

$$4x = 4.4 \times 10^{-9}\ M\ CN^- \qquad \textit{Resp.}$$

Ejemplo 2 ¿Cuál es la constante de disociación del $Ag(NH_3)_2^+$, si una solución de AgCl de peso formular 0.020, en exceso suficiente de $NH_4OH$ para dar una concentración total de amoniaco de 2.0 $M$ y un volumen total de 1 l, tiene una concentración de iones de plata de sólo 0.000037 mg/l?

*Solución.*

$$\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = K$$

$$[Ag^+] = \frac{0.000037 \times 10^{-3}}{108} = 3.4 \times 10^{-10} \text{ moles/l}$$

$$[NH_3] = 2.0$$

$$[Ag(NH_3)_2^+] = 0.020 \text{ (aprox.)}$$

$$\frac{(3.4 \times 10^{-10})(2.0)^2}{0.020} = K$$

$$= 6.8 \times 10^{-8} \qquad \textit{Resp.}$$

## PROBLEMAS

(Vease el Apéndice para las constantes de ionización y de disociación en los siguientes problemas. Las temperaturas son de 25°C, a menos que se especifique otra cosa.)

*5-42. Cierto ácido orgánico tiene un hidrógeno reemplazable y en una solución acuosa 0.010 $M$ se encuentra ionizado en un 0.18%. (*a*) ¿Cuál es la constante de ionización del ácido? (*b*) ¿Cuál es su valor $pK_a$?

*5-43. El ácido láctico es un ácido monobásico con un valor de $pK_a$ de 3.80. ¿Cuál es la concentración de iones lactato en una solución 0.50 $M$ del ácido?

*5-44. ¿Cuál es la concentración molar de cada uno de los tres constituyentes del ácido acético en una solución 0.050 $M$?

*5-45. ¿Cuál es la concentración de una solución de $NH_4OH$, si ésta se encuentra ionizada (*a*) en 3.0%; (*b*) en 0.50%?

*5-46. El ácido fórmico es monobásico, el cual a cierta temperatura se encuentra ionizado en un 3.2% en una solución 0.20 $M$. (*a*) ¿Cuál es la constante de ionización del ácido fórmico a esa temperatura y cuál es el porcentaje de ionización en una solución 0.050 $M$? (*b*) ¿Cuál es el valor $pK_a$ del ácido?

*5-47. ¿Cuál es la concentración de iones hidrógeno en una solución de ácido acético 0.10 $M$ que contiene suficiente acetato de sodio disuelto para dar una concentración total de iones acetato de 0.85 moles/l?

*5-48. Calcule el porcentaje de ionización de la piridina en una solución 0.100 $M$ de esa base monoácida a partir de su valor $pK_b$ de 8.64.

*5-49. (*a*) ¿Cuál es el valor del pH de una solución de $NH_4OH$ 0.30 $M$? (*b*) ¿Cuál es el valor del pH del $NH_4OH$ 0.30 $M$ que contiene suficiente $NH_4Cl$ disuelto para dar una concentración de iones amonio de 1.2 moles/l?

*5-50. ¿Aproximadamente cuántos gramos de iones de acetato deben disolverse en un litro de ácido acetico 0.10 $M$ para reducir 100 veces la concentración de iones hidrógeno?

*5-51. El equilibrio en un sistema que contiene los gases de $N_2$, $H_2$ y $NH_3$ se expresa con la ecuación $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + 22\,000$ cal. ¿El equilibrio del $NH_3$ se incrementaría o se reduciría (*a*) al aumentar la temperatura, (*b*) al aumentar la presión?

*5-52. En una solución de $NaH_2PO_4$ ocurre el siguiente equilibrio: (*a*) $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$; (*b*) $H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{=}$; (*c*) $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + OH^-$; (*d*) $2H_2PO_4^- \rightleftharpoons H_3PO_4 + HPO_4^{=}$; (*e*) $H_2PO_4^- \rightleftharpoons 2H^+ + PO_4^{3-}$. (*f*) De las constantes de ionización del $H_3PO_4$ (véase el Apéndice), encuentre la constante de equilibrio de cada una de estas reacciones. ¿Cuál es la reacción principal?

*5-53. ¿A qué volumen deben diluirse 100 ml de cualquier ácido débil monobásico 0.30 $M$ para triplicar su porcentaje de ionización?

*5-54. Calcule el valor del pH de cada una de las siguientes soluciones acuosas hechas tomando o mezclando los ingredientes indicados y diluyendo hasta tener un litro con $H_2O$. El símbolo HX representa la fórmula abreviada de cierto ácido monobásico débil con una constante de ionización de $1.00 \times 10^{-5}$. NaX es la sal correspondiente. (*a*) 1.00 ml de HCl 10.0 $M$, (*b*) 1.00 ml de NaOH 10.0 $M$, (*c*) 100 ml de HX 1.00 $M$, (*d*) 100 ml de HX 1.00 $M$ + 1.00 mol de NaX, (*e*) 100 ml de HX 1.00 $M$ + 1.00 mol de NaX + 1.00 ml de HCl 10.0 $M$, (*f*) 100 ml de HX 1.00 $M$ + 1.00 mol de NaX + 1.00 ml de NaOH 10.0 $M$.

*5-55. ¿Cuál es la concentración aproximada de iones $S^=$ y de iones $HS^-$ en una solución de $H_2S$ 0.070 $M$? (Suponga que prácticamente todos los iones $H^+$ provienen de la ionización primaria.)

*5-56. Calcule la concentración de iones $S^=$ en una solución que es 0.080 $M$ en $H_2S$ y contiene suficiente HCl para dar un valor de pH de 3.40.

*5-57. ¿Cuál es la concentración molar aproximada de $Ag^+$ y de $CN^-$ en una solución de $KAg(CN)_2$ 0.10 $M$?

*5-58. ¿Cuáles son las concentraciones molares aproximadas de $Na^+$, $Cd^{++}$, $CN^-$ y $Cd(CN)_4^{=}$, en una solución hecha al disolver 0.020 moles de $Na_2Cd(CN)_4$ en agua y diluyendo hasta tener un litro?

*5-59. Si 100 mg de AgCl se disuelven en exceso de $NH_4OH$ para dar 500 ml de solución y la concentración total del $NH_3$ disuelto es de 0.30 $M$, ¿cuál es la concentración de iones de plata?

*5-60. ¿Cuál es la concentración de $Cd^{++}$ en una solución 0.040 $M$ en $Cd(NH_3)_4^{++}$ y 1.5 $M$ en $NH_3$?

5-61. Cierta amina orgánica actúa como base monoácida en una solución acuosa. Una solución 0.050 $M$ tiene una concentración de iones hidroxilo de $7.5 \times 10^{-3}$ $M$. (*a*) ¿Cuál es el valor pH de la solución, (*b*) cuál es la constante de ionización de la base? y (*c*) ¿Cuál es su valor $pK_b$?

5-62. El ácido láctico es monobásico, con una constante de ionización de $1.6 \times 10^{-4}$. En un litro de solución 0.10 $M$, ¿cuántos gramos de ácido láctico en forma no ionizada hay?

**5-63.** (*a*) ¿Cuáles son las concentraciones molares de los tres constituyentes en una solución 0.080 *M* de ácido benzoico? (*b*) ¿Cuál es el pH de la solución?

**5-64.** ¿Cuál es la molaridad de una solución de ácido acético, si el ácido se encuentra ionizado al 2.0%?

**5-65.** La etilamina es un derivado del amoniaco y en solución acuosa es una base monoácida. A cierta temperatura, una solución de etilamina 0.30 *M* tiene un pH de 12.11. (*a*) ¿Cuál es la constante de ionización de la etilamina a esa temperatura y (*b*) ¿cuál es el porcentaje de ionización en una solución 0.20 *M*?

**5-66.** (*a*) ¿Cuál es la concentración de iones cianuro de una solución de ácido cianhídrico 0.030 *M*? (*b*) ¿Qué porcentaje del ácido no está ionizado?

**5-67.** (*a*) Calcule la concentración de $H^+$ de una solución que contiene 25.0 ml de ácido acético 4.00 *N* en un volumen total de 1 200 ml. (*b*) Calcule la concentración de $H^+$ en la misma solución después de añadir 15.0 de acetato de sodio (ionización efectiva = 85%). (*c*) ¿Cuál es el pH en cada caso?

**5-68.** ¿A qué volumen deben diluirse 50 ml de cualquier ácido monobásico débil 0.200 *M* para duplicar su porcentaje de ionización?

**5-69.** ¿Aproximadamente cuántos gramos de $NH_4^+$ deben introducirse en un litro de $NH_4OH$ 0.20 *M* para reducir la concentración de iones $OH^-$ a $\frac{1}{5}$ de su valor original?

**5-70.** Dada una solución de ácido acético 0.25 *N*, ¿en cuántas unidades pH cambiará la solución al disolver en ella suficiente acetato de sodio para dar una concentración de iones acetato de 2.0 moles/l?

**5-71.** Calcule el valor del pH de cada una de las siguientes soluciones acuosas hechas tomando o mezclando los ingredientes indicados y deluyendo hasta tener 1 000 ml con $H_2O$. El símbolo XOH representa la fórmula abreviada de cierta base monoácida orgánica débil con una constante de ionización de $2.00 \times 10^{-5}$. XCl es la sal correspondiente. (*a*) 100 ml de XOH 2.00 *M*, (*b*) 100 ml de XOH 2.00 *M* + 15 milimoles de NaOH, (*c*) 100 ml de XOH 2.00 *M* + 15 milimoles de HCl, (*d*) 100 ml de XOH 2.00 *M* + 2.00 moles de XCl, (*e*) 100 ml de XOH 2.00 *M* + 2.00 moles de XCl + 15 milimoles de NaOH, (*f*) 100 ml de XOH 2.00 *M* + 2.00 moles de XCl + 15 milimoles de HCl.

**5-72.** EL equilibrio en el sistema que contiene los gases NO, $N_2$ y $O_2$ se expresa con la ecuación $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO - 43.2$ kcal. ¿El equilibrio del NO sufriría un aumento o disminución (*a*) con un aumento en la temperatura; (*b*) con un aumento en la presión?

**5-73.** (*a*) Calcule el valor $pK_b$ de la metilamina a partir de la constante de ionización dada en el Apéndice y (*b*) calcule el valor pH de una solución 0.0100 *M* de cierto ácido monobásico que tiene un valor $pK_a$ de 6.75.

**5-74.** Cierta base tiene la fórmula general ROH (en la cual R es un radical orgánico) y su valor $pK_b$ es de 3.36. Una solución acuosa diluida es *A* molar en ROH y 1.5 molar en la sal ionizada RCl. ¿Cuál es el valor del pOH de la solución?

**5-75.** Escriba las ecuaciones para los equilibrios que pueden coexistir en una solución de $Na_2HPO_4$ y a partir de las constantes de ionización del $H_3PO_4$ (véase el Apéndice) encuentre las constantes de equilibrio de cada una. ¿Cuál de los equilibrios representa la reacción principal?

**5-76.** ¿Cuáles son las concentraciones aproximadas del $HCO_3^-$ y $CO_3^{=}$ en una solución de ácido carbónico 0.0010 $M$? (suponga que prácticamente todos los iones $H^+$ provienen de la ionización primaria del ácido).

**5-77.** ¿Cuál es la concentración de iones sulfuro de una solución 0.090 $M$ en $H_2S$ y que contiene suficiente HCl para dar un pH de 4.50?

**5-78.** ¿Cuáles son las concentraciones molares de las cuatro especies iónicas presentes en una solución hecha disolviendo 0.010 pesos fórmula de $K_2HgI_4$ en agua y diluyendo a un litro?

**5-79.** Si 50 mg de AgCl se disuelven en exceso de $NH_4OH$ [$(AgCl + 2NH_4OH \longrightarrow Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- + 2H_2O)$] y la solución resultante es 0.50 $F$ en $NH_3$ y tiene un volumen de 500 ml, ¿cuál es la concentración molar de los iones $Ag^+$?

**5-80.** (*a*) ¿Cuál es la concentración de iones cianuro de una solución acuosa que contiene 0.020 moles de $K_2Ni(CN)_4$ por 500 ml? (*b*) ¿Cuál es la concentración de $Ni^{++}$ en tal solución, si hay suficiente KCN adicional para dar una concentración total de iones cianuro de 0.10 $M$?

**5-81.** Si 0.10 del peso fórmula del $Hg(NO_3)_2$ se trata con exceso de solución de $Na_2S + NaOH$, el precipitado de HgS que se forma primero se disuelve para dar iones $HgS_2^{=}$ Si la concentración de los iones sulfuro de la solución es 2.0 $M$ y el volumen final de la solución es 500 ml, ¿cuál es la concentración de los iones $Hg^{++}$?

**5-82.** Una mezcla de 40.0 ml de $BaAc_2$ 1.00 $M$ y 50.0 ml de $H_2SO_4$ 0.400 $M$ se diluye hasta tener 100 ml. El $BaSO_4$ se precipita casi completamente. Calcule hasta dos cifras significativas las concentraciones molares resultantes de los siguientes constituyentes: (*a*) ion hidrógeno, (*b*) ion acetato, (*c*) HAc no ionizado, (*d*) ion bario, (*e*) ion hidroxilo.

**5-83.** Cierto ácido orgánico monobásico tiene un valor $K_a$ de $2.0 \times 10^{-5}$. ¿Cuál es el pH de una solución obtenida al mezclar 25.0 ml de la solución 0.400 $M$ del ácido y 10.0 ml de una solución de NaOH 0.200 $N$ y diluyendo después hasta tener 100 ml?

## 5-17 Producto de solubilidad

Una constante de equilibrio muy importante es aplicable a una solución saturada de una sal ligeramente soluble y completamente ionizada. La mayoría de los precipitados que se encuentran en Química Analítica pertenecen a esta categoría.

Considérese el caso simple de una solución saturada de cloruro de plata en equilibrio con parte de la sal sin disolver. Toda traza de cloruro de plata que hay en la solución está completamente ionizada y el equilibrio puede escribirse

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

La constante de equilibrio de acción de las masas se expresa como

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{AgCl}$$

o más exactamente como

$$f_1[Ag^+] \times f_2[Cl^-] = K_{AgCl}$$

donde $f_1$ y $f_2$ son los respectivos coeficientes de actividad de los dos iones. (Véase la sección 5-15.) Estos coeficientes son, por lo general, sólo ligeramente menores que 1.00 en valor.

Esta constante, cuando se aplica a una solución saturada de una sal ligeramente soluble, se llama *producto de solubilidad* o *constante del producto de solubilidad* ($K_{PS}$). Su valor numérico, en el caso del cloruro de plata a 25°C, es de $1.0 \times 10^{-10}$. Esto significa que, en una solución saturada de cloruro de plata a esta temperatura, la concentración molar total de los iones de plata en la solución, multiplicada por la concentración molar total de iones de plata es igual que $1.0 \times 10^{-10}$. Por el contrario, cuando el producto de la concentración total de iones de plata y la concentración total de iones de cloro en cualquier solución excede este valor, se obtiene un precipitado de cloruro de plata en condiciones de equilibrio estable.

El cloruro de plomo se ioniza como sigue:

$$\underline{PbCl_2} \rightleftharpoons Pb^{++} + 2Cl^-$$

Su producto de solubilidad es, por tanto,

$$[Pb^{++}][Cl^-]^2 = K_{PS}$$

Aquí debe usarse el cuadrado de la concentración total de iones cloro. En función de actividades, el producto de solubilidad es

$$f_1[Pb^{++}] \times f_2^2[Cl^-]^2 = K_{PS}$$

En la mayoría de los cálculos de acción de las masas, todo lo que se garantiza por la precisión de los datos y por la constante misma son dos cifras significativas. La precisión es mucho menor en cálculos en que intervienen las solubilidades y los productos de solubilidad de los hidróxidos y sulfuros más insolubles. Estos valores se conocen sólo muy aproximadamente, ya que la composición de un precipitado de este tipo puede resultar muy variable. Además, en el caso de sales insolubles de ácidos polibásicos débiles, como el $H_2S$ y el $H_3PO_4$, las condiciones se complican por los efectos de hidrólisis. Así, los iones sulfuro están en equilibrio con los iones bisulfuro ($HS^-$) y los iones fosfato se hidrolizan para dar iones $HPO_4^{=}$ y $H_2PO_4^-$. Los valores numéricos que se obtienen en cálculos simples en que se desprecian tales reacciones laterales pueden considerarse sólo como aproximados. Sin embargo, son útiles para mostrar las magnitudes relativas de los efectos.

Un producto de solubilidad así como una concentración de iones hidrógeno y una constante de ionización, pueden expresarse como una función logarítmica:

$$pK_{PS} = -\log K_{PS}$$

**Ejemplo 1** ¿Cuál es el producto de solubilidad y el valor del $pK_{PS}$ del sulfato de plata, $Ag_2SO_4$ (peso fórmula = 312), si la solubilidad de la sal es de $5.7 \times 10^{-3}$ g/ml?

*Solución*

$$5.7 \times 10^{-3} \text{ g/ml} = 5.7/312 = 1.8 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

La sal se ioniza como sigue:

$$Ag_2SO_4 \longrightarrow 2Ag^+ + SO_4^=$$

Por lo tanto,

$$[Ag^+] = 2 \times 1.8 \times 10^{-2}$$
$$[SO_4^=] = 1.8 \times 10^{-2}$$
$$K_{PS} = [Ag^+]^2[SO_4^=] = (3.6 \times 10^{-2})^2(1.8 \times 10^{-2}) = 2.3 \times 10^{-5} \qquad \textit{Resp.}$$
$$pK_{PS} = -\log (2.3 \times 10^{-5}) = 4.64 \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 2** El valor de $pK_{PS}$ del fluoruro de torio, $ThF_4$ (peso fórmula = 308) es de 18.89. ¿Cuántos gramos de $Th^{4+}$ están presentes en 500 ml de una solución saturada de $ThF_4$? ¿Cuántos gramos de $ThCl_4$ (peso fórmula = 374) pueden teóricamente disolverse en 500 ml de una solución que contiene 9.5 g de iones fluoruro?

*Solución*

$$K_{PS} = 10^{-18.89} = 10^{0.11} \times 10^{-19} = 1.3 \times 10^{-19}$$

Sea

$x$ = concentración molar del $Th^{4+}$

Entonces

$4x$ = concentración molar de $F^-$
$$(x)(4x)^4 = 1.3 \times 10^{-19}$$
$$x = 5.5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$
$$[Th^{4+}] = 5.5 \times 10^{-5} \times \tfrac{1}{2} \times 232 = 6.4 \times 10^{-3} \text{ g/500 ml} \qquad \textit{Resp.}$$

9.5 g $F^-$ por 500 ml = 1 átomo gramo de $F^-$ por l
$$(x)(1)^4 = 1.3 \times 10^{-19}$$
$$x = 1.3 \times 10^{-19} \text{ moles } Th^{4+} \text{ por l}$$
$$= 1.3 \times 10^{-19} \text{ moles } ThCl_4 \text{ por l}$$
$$1.3 \times 10^{-19} \times 374 \times \tfrac{1}{2} = 2.4 \times 10^{-17} \text{ g de } ThCl_4 \text{ por 500 ml} \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 3** ¿Cuál es la concentración de iones hidroxilo en una solución de hidróxido de sodio que tiene un valor del pH de 11.6? ¿Cuántos g de magnesio quedarían disueltos en 500 ml de tal solución [producto de solubilidad del $Mg(OH)_2 = 3.4 \times 10^{-11}$]?

*Solución*

$$[H^+] = 10^{-11.6} = 10^{(-12+0.4)} \text{ o } 10^{\overline{12}.4}$$
$$= 2.5 \times 10^{-12} \qquad \text{(puesto que antilog } 0.4 = 2.5)$$
$$[OH^-] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.5 \times 10^{-12}} = 4.0 \times 10^{-3} \qquad \textit{Resp.}$$
$$[Mg^{++}][OH^-]^2 = 3.4 \times 10^{-11}$$
$$[Mg^{++}] = \frac{3.4 \times 10^{-11}}{(4.0 \times 10^{-3})^2} = 2.1 \times 10^{-6} \text{ moles/l}$$
$$= 2.6 \times 10^{-5} \text{ g/500 ml} \qquad \textit{Resp.}$$

La determinación del producto de solubilidad a partir de otras constantes de equilibrio es cuestión de multiplicar o dividir las constantes dadas para cancelar factores de concentración ajenos, en las ecuaciones de equilibrio y, así, llegar a los resultados deseados.

**Ejemplo 4** A cierta temperatura el producto de solubilidad del $PbSO_4$ es $1.1 \times \times 10^{-8}$ y las constantes de equilibrio de las siguientes tres reacciones son las que se indican: $PbSO_4(s) + 2I^- \rightleftharpoons PbI_2(s) + SO_4^= (K_1 = 4.6 \times 10^{-1})$; $PbI_2(s) + CrO_4^= \rightleftharpoons PbCrO_4(s) + 2I^- \quad (K_2 = 4.3 \times 10^{12})$; $PbS(s) + CrO_4^= \rightleftharpoons PbCrO_4(s) + S^= \quad (K_3 = 7.5 \times 10^{-8})$. Calcule a partir de estos datos el producto de solubilidad del PbS.

*Solución* Las constantes para el equilibrio anterior, en el orden establecido son:

$$[Pb^{++}][SO_4^=] = 1.1 \times 10^{-8} \tag{1}$$

$$\frac{[SO_4^=]}{[I^-]^2} = 4.6 \times 10^{-1} \tag{2}$$

$$\frac{[I^-]^2}{[CrO_4^=]} = 4.3 \times 10^{12} \tag{3}$$

$$\frac{[S^=]}{[CrO_4^=]} = 7.5 \times 10^{-8} \tag{4}$$

Combinando las ecuaciones (1) ÷ (2) ÷ (3) × (4) se tiene:

$$[Pb^{++}][S^=] = 4.2 \times 10^{-28} \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 5** A partir de las constantes de ionización apropiadas y de los productos de solubilidad dadas en el Apéndice, encuentre las constantes de equilibrio para (*a*) $Ag_2SO_4(s) + 2Cl^- \rightleftharpoons 2AgCl(s) + SO_4^=$; (*b*) $NH_4^+ + Bz^-$(benzoato) + $H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + HBz$.

*Solución*

$$(a)\ \frac{[Ag^+]^2[SO_4^=]}{[Ag^+]^2[Cl^-]^2} = \frac{7.0 \times 10^{-5}}{(1.0 \times 10^{-10})^2} = 7.0 \times 10^{15} \qquad \textit{Resp.}$$

$$(b)\ \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1.75 \times 10^{-5} = K_1$$

$$\frac{[H^+][Bz^-]}{[HBz]} = 6.5 \times 10^{-5} = K_2$$

$$[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} = K_w$$

La $\dfrac{[NH_4OH][HBz]}{[NH_4^+][Bz^-]}$ requerida se encuentra dividiendo $K_w$ entre el producto $K_1 \times K_2$.

$$\frac{K_w}{K_1K_2} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{(1.75 \times 10^{-5})(6.5 \times 10^{-5})} = 8.8 \times 10^{-6} \qquad \textit{Resp.}$$

## 5-18 Precipitación fraccionaria

En general, cuando un agente precipitante se agrega lentamente a una solución que contenga dos iones capaces de ser precipitados por el agente, la sustancia con la menor solubilidad se precipitaría primero. El punto en el cual la segunda sustancia se precipita puede determinarse a partir de los productos de solubilidad de los dos precipitados.

Supóngase que a una solución 0.10 $M$ en $Ba^{++}$ y 0.10 $M$ en $Sr^{++}$ se le agrega gradualmente y en muy pequeñas cantidades una solución de $Na_2SO_4$. El $BaSO_4$ ($K_{BaSO_4} = 1.1 \times 10^{-10}$) insoluble se precipita primero; después el $SrSO_4$ ($K_{SrSO_4} = 2.8 \times 10^{-7}$) empieza a precipitarse. La relación de los dos productos de solubilidad es:

$$\frac{[Ba^{++}][SO_4^{=}]}{[Sr^{++}][SO_4^{=}]} = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{2.8 \times 10^{-7}}$$

Por tanto, cuando ambos precipitados están presentes,

$$\frac{[Ba^{++}]}{[Sr^{++}]} = 0.00039$$

En el punto en que el $SrSO_4$ justamente *empieza* a precipitarse (y la concentración de $Sr^{++}$ aún es 0.10 $M$), la concentración de iones de bario se habrá reducido a 0.000039 $M$, puesto que

$$\frac{[Ba^{++}]}{0.10} = 0.00039$$

Por lo tanto, la separación de los dos cationes es casi completa en este punto.

En análisis cualitativo, la preparación de una solución de una sal insoluble en agua para las pruebas de aniones se hace, en general, por metátesis del sólido con una solución de $Na_2CO_3$. El grado de metátesis puede determinarse por lo menos aproximadamente a partir del producto de solubilidad de la sal original y el del compuesto insoluble del metal formado por la metátesis.

**Ejemplo 1** Si se hierve fluoruro de bario $BaF_2$ con una solución de $Na_2CO_3$, que es 2.0 $M$ en iones carbonato, el $BaF_2$ insoluble se convierte en $BaCO_3$, más insoluble. Suponiendo que existe suficiente $BaF_2$ presente para proporcionar las condiciones de equilibrio entre las dos sustancias y que, a la temperatura del tratamiento, la solubilidad del $BaF_2$ es de 1.65 g/l y la del $BaCO_3$ es 0.0206 g/l, ¿cuál sería la concentración molar de los iones fluoruro en la solución resultante?

*Solución*

$$\text{Solubilidad molar del } BaF_2 = \frac{1.65}{175} = 9.43 \times 10^{-3}$$

$$\text{Solubilidad molar del } BaCO_3 = \frac{0.0206}{197} = 1.05 \times 10^{-4}$$

$$\frac{[Ba^{++}][F^-]^2}{[Ba^{++}][CO_3^{=}]} = \frac{(9.43 \times 10^{-3})(2 \times 9.43 \times 10^{-3})^2}{(1.05 \times 10^{-4})(1.05 \times 10^{-4})}$$

$$\frac{[F^-]^2}{2.0} = 304$$

$$[F^-] = 24.7\ M \qquad \textit{Resp.}$$

Esta concentración es tan grande, que indica que, con una cantidad inicial moderada de fluoruro de bario, la sal estaría completamente metatizada antes que la condición de equilibrio pudiese alcanzarse.

## PROBLEMAS

(Las temperaturas son a 25°C, a menos que se especifique otra cosa. En el Apéndice se da una tabla de productos de solubilidad.)

*5-84. Una solución saturada de $BaF_2$ es $7.5 \times 10^{-3}$ *M*. ¿Cuál es el producto de solubilidad del $BaF_2$?

*5-85. Calcule el valor $pK_{PS}$ del $Ce(IO_3)_3$ (peso fórmula = 665) a partir del hecho de que su solubilidad es de 1.10 mg/ml.

*5-86. Calcule la solubilidad molar del $CaF_2$ a partir del hecho de que su valor $pK_{PS}$ es de 10.40.

*5-87. Una solución saturada de $BaF_2$ es $7.5 \times 10^{-3}$ *M*. ¿Cuáles son el producto de solubilidad y el valor $pK_{PS}$ del $BaF_2$?

*5-88. ¿Cuáles son los valores $K_{PS}$ y $pK_{PS}$ del $Pb(IO_3)_2$, si una solución saturada de la sal contiene $1.0 \times 10^{-2}$ g de iones yodato por litro?

*5-89. Si 0.050 milimoles de $Pb(NO_3)_2$ y 0.100 milimoles de $KIO_3$ se mezclan y se diluyen en agua hasta tener 50.0 ml ¿qué porcentaje del Pb total presente estaría en forma de precipitado de $Pb(IO_3)_2$? ($pK_{PS} = 12.60$.)

*5-90. Si 0.11 mg de AgBr se disuelven en 1 l de $H_2O$ a cierta temperatura, ¿cuál es el producto de solubilidad del AgBr a esa temperatura?

*5-91. (*a*) Si el producto de solubilidad del yodato de calcio $Ca(IO_3)_2$ (peso formular = 390) es de $6.4 \times 10^{-9}$, ¿cuántos mg se disolverán en 500 ml de $H_2O$? (*b*) ¿Cuántos mg de $Ca^{++}$ pueden quedar disueltos en 500 ml de una solución que es 0.20 *M* en iones yodato?

*5-92. A partir del producto de solubilidad del $PbI_2$, calcule (*a*) el número de gramos de iones $Pb^{++}$ y de iones $I^-$ que están contenidos en cada ml de una solución saturada de $PbI_2$, (*b*) la molaridad y la normalidad de la solución.

*5-93. Una solución saturada de $K_2PtCl_6$ contiene 11 mg de la sal por ml. (*a*) ¿Cuál es el producto de solubilidad de la sal?; (*b*) ¿cuántos mg de Pt pueden quedar disueltos (como $PtCl_6^{=}$) en cada ml de una solución que contiene 3.9 g de $K^+$ por litro?

*5-94. El bromuro mercuroso, $Hg_2Br_2$, se disocia en $Hg_2^{++}$ y $2Br^-$. Su solubilidad es de 0.039 mg/l. ¿Cuál es su producto de solubilidad?

*5-95. ¿Cuál es el producto de solubilidad del $Pb(IO_3)_2$, si una solución saturada de la sal contiene $1.0 \times 10^{-2}$ g de iones yodato por litro?

*5-96. Exceso de $CaF_2$ se hierve con una solución de $Na_2CO_3$, que es 2.0 $M$ en iones $CO_3^=$. Se forman muy pequeñas cantidades de $CaCO_3$ y de $F^-$. Si el producto de solubilidad del $CaCO_3$ es $A$ y la solubilidad molar del $CaF_2$ es $B$, ¿cuál es la concentración molar (en función de $A$ y $B$) de los iones $F^-$ en la solución resultante después que se ha alcanzado el equilibrio?

*5-97. La concentración de una solución saturada de $Ag_2SO_4$ es 0.052 $N$. ¿Cuál es el producto de solubilidad del $Ag_2SO_4$?

*5-98. Si $A$ moles de $Ag_3PO_4$ se disuelven en 500 ml de agua, exprese en función de $A$ el producto de solubilidad del $Ag_3PO_4$ y la normalidad de su solución saturada. Desprecie los efectos de hidrólisis.

*5-99. Si el producto de solubilidad del $Ca_3(PO_4)_2$ es $A$, exprese en función de $A$ la normalidad de una solución saturada de la sal. Desprecie los efectos de hidrólisis.

*5-100. ¿Cuántos mg de $Mn^{++}$ pueden quedar en 100 ml de una solución con un pH de 8.6 [sin precipitación de $Mn(OH)_2$]?

*5-101. A partir del producto de solubilidad del $Fe(OH)_3$, calcule el peso en mg de $Fe^{3+}$ que debe estar presente en un litro de solución para originar la precipitación del hidróxido si la concentración de iones $OH^-$ es $8.0 \times 10^{-5}$ $M$.

*5-102. Dados $K_{PS}\ MgCO_3 = 2.6 \times 10^{-5}$; $K_{PS}CaCO_3 = 1.7 \times 10^{-8}$. En una solución 0.20 $M$ en $Ca^{++}$ y 0.20 $M$ en $Mg^{++}$ y con un volumen de 250 ml, ¿aproximadamente cuántos mg de qué catión quedarían en la solución si, al añadir con lentitud $Na_2CO_3$, el otro catión empieza justamente a precipitarse?

*5-103. A partir de las constantes de ionización y productos de solubilidad apropiados (véase el Apéndice), encuentre las constantes de equilibrio para cada una de las siguientes reacciones: (*a*) $PbCl_2(s) + 2F^- \rightleftharpoons PbF_2(s) + 2Cl^-$; (*b*) $NH_4^+ + Ac^- + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + HAc$; (*c*) $H_2SeO_3 + 2NH_4OH \rightleftharpoons 2NH_4^+ + SeO_3^= + 2H_2O$; (*d*) $Mg(OH)_2(s) + 2HAc \rightleftharpoons Mg^{++} + 2Ac^- + 2H_2O$.

*5-104. El producto de solubilidad del AgCl es $1.0 \times 10^{-10}$. La constante de equilibrio de la reacción $AgCl(s) + Br^- \rightleftharpoons AgBr(s) + Cl^-$ es $2.0 \times 10^2$ y la de la reacción $2AgBr(s) + S^= \rightleftharpoons Ag_2S(s) + 2Br^-$ es $1.6 \times 10^{24}$. Encuentre a partir de estos datos el producto de solubilidad del $Ag_2S$.

*5-105. Dado el producto de solubilidad del $Ba(IO_3)_2 = 6.0 \times 10^{-10}$ y las constantes de equilibrio que se indican en las siguientes reacciones, encuentre a partir de ellas el producto de solubilidad de $BaCrO_4$; $Ba(IO_3)_2(s) + 2F^- \rightleftharpoons BaF_2(s) + 2IO_3^-$ ($K = 3.53 \times 10^{-4}$); $BaCrO_4(s) + SO_4^= \rightleftharpoons BaSO_4(s) + CrO_4^=$ ($K = 2.73$); $BaF_2(s) + SO_4^= \rightleftharpoons BaSO_4(s) + 2F^-$ ($K = 1.55 \times 10^4$).

*5-106. (*a*) ¿Cuáles son los productos de solubilidad del $BaF_2$ y del $BaSO_4$ a cierta temperatura, si las solubilidades a esa temperatura son 1.3 y 0.0025 g/l, respectivamente? (*b*) Una solución tiene un volumen de 100 ml y contiene 0.010 moles de $Na_2SO_4$ y 0.020 moles de NaF. Si se agrega lentamente $BaCl_2$, ¿cuál anión se precipitará primero y cuántos mg de este ion quedarán aún en la solución cuando el otro ion empiece justamente a precipitarse?

**5-107.** ¿Cuál es el producto de solubilidad del $MgF_2$, si su solución saturada es $1.2 \times \times 10^{-3}$ $M$?

**5-108.** (*a*) ¿Cuáles son los productos de solubilidad del $CaSO_4$ y del $CaF_2$, si las solubilidades son 1.1 y 0.016 mg/ml. respectivamente? (*b*) ¿Cuántos mg de $Ca^{++}$ pueden permanecer en 100 ml de una solución que es 0.50 $M$ en iones $F^-$?

**5-109.** Si los valores de $K_{PS}$ del $BaC_2O_4$ y del $Ba(IO_3)_2$ son $1.7 \times 10^{-7}$ y $6.0 \times 10^{-10}$, respectivamente, ¿cuál es la solubilidad de cada sal en mg/l?

**5-110.** ¿Cuántos mg de $Hg_2I_2$ se disuelven en 250 ml, si se disocia en $Hg_2^{++}$ y $2I^-$ y su producto de solubilidad es $1.2 \times 10^{-28}$?

**5-111.** La normalidad de una solución saturada de yodato ceroso $Ce(IO_3)_3$, es $5.7 \times 10^{-3}$. ¿Cuál es el producto de solubilidad de la sal y cuántos mg de iones cerosos pueden quedar disueltos en 500 ml de una solución que es 0.30 $M$ en iones $IO_3^-$?

**5-112.** Si $A$ gramos de $Ba_3(AsO_4)_2$ se disuelven en 500 ml, exprese en función de $A$ el producto de solubilidad del $Ba_3(AsO_4)_2$ y la normalidad de su solución saturada. No tome en cuenta los efectos de la hidrólisis.

**5-113.** Si el producto de solubilidad del $Ag_2Cr_2O_7$ es $2.7 \times 10^{-11}$, ¿cuántos mg de $Ag^+$ estarán presentes en la solución cuando se agite sal en exceso con 250 ml de $H_2O$?

**5-114.** Calcule la solubilidad del $Ag_2SO_4$ (peso formular = 312) en mg/ml a partir de su valor $pK_{PS} = 4.80$.

**5-115.** Un libro de referencia da la solubilidad del $ZrF_4$ a 25°C como 1.39 g/100 ml, ¿cuál es el valor $pK_{PS}$ de la sal?

**5-116.** El ion mercuroso existe como $Hg_2^{++}$. Calcule la solubilidad molar del cloruro mercuroso (peso formular = 472) a partir de su valor $pK_{PS}$ de 18.00.

**5-117.** Una solución contiene 10.0 milimoles de $Pb(NO_3)_2$. ¿Qué porcentaje del plomo total se precipita como $PbCl_2$, si 10.0 ml de HCl 0.800 $M$ se agrega y la mezcla se diluye hasta tener 100 ml? ($pK_{PS} = 3.62$).

**5-118.** Si una solución saturada de $Pb_3(PO_4)_2$ es $A$ $N$, ¿cuál es el producto de solubilidad del $Pb_3(PO_4)_2$?

**5-119.** (*a*) Si el producto de solubilidad del $Ag_2CrO_4$ es $A$, ¿cuál es la normalidad (en función de $A$) de una solución saturada de $AgCrO_4$? (*b*) ¿Cuántos gramos de Cr pueden permanecer disueltos (como $CrO_4^=$)en 500 ml de una solución que es $B$ $M$ en iones $Ag^+$?

**5-120.** El cloruro mercuroso se ioniza como sigue: $Hg_2Cl_2 \longrightarrow HG_2^{++} + 2Cl^-$. Si su producto de solubilidad es $1.1 \times 10^{-18}$, ¿cuántos gramos de cloruro mercuroso pueden quedar disueltos en 2.00 ml de una solución que contiene 1.00 peso miliequivalente gramo de iones $Cl^-$?

**5-121.** ¿Cuántos gramos de $FeCl_3$ podrían estar presentes en 200 ml de una solución ácida con un pH de 3.0 sin originar la formación de un precipitado $Fe(OH)_3$?

**5-122.** (*a*) Demuestre, calculando a partir del producto de solubilidad del $Ag_2SO_4$, que ese compuesto sería adecuado o no como precipitado final en la detección o determina-

ción de la plata. (*b*) ¿Cuál tendría que ser la concentración teórica de $SO_4^=$, de tal manera que no más de 30 mg quedarán sin precipitar en 500 ml de solución?

**5-123.** De las constantes de ionización y productos de solubilidad apropiados (véase el Apéndice), encuentre las constantes de equilibrio para cada una de las siguientes reacciones: (*a*) $Ca(IO_3)_2(s) + 2F^- \rightleftharpoons CaF_2(s) + 2IO_3^-$; (*b*) $NH_4^+ + HCOO^-$ (formato) $+ H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + HCOOH$; (*c*) $2NH_4OH + H_2SO_3 \rightleftharpoons 2NH_4^+ + SO_3^= + 2H_2O$; (*d*) $Zn(OH)_2(s) + 2HAc \rightleftharpoons Zn^{++} + 2Ac^- + 2H_2O$.

**5-124.** El producto de solubilidad del $BaSO_4$ es $1.1 \times 10^{-10}$. La constante de equilibrio de la reacción $BaSO_4(s) + CrO_4^= \rightleftharpoons BaCrO_4(s) + SO_4^=$ es 0.37 de la reacción $BaCrO_4(s) + 2F^- \rightleftharpoons BaF_2(s) + CrO_4^=$ es $1.8 \times 10^{-4}$. Encuentre a partir de estos datos el producto de solubilidad del $BaF_2$.

**5-125.** Dados el producto de solubilidad del $CaF_2 = 3.2 \times 10^{-11}$ y las constantes de equilibrio indicadas en las reacciones siguientes, encuentre a partir de ellas el producto de solubilidad del $Ca(IO_3)_2$: $Ca(IO_3)_2(s) + CrO_4^= \rightleftharpoons CaCrO_4(s) + 2IO_3^-$ ($K = 2.8 \times 10^{-7}$); $CaF_2(s) + SO_4^= \rightleftharpoons CaSO_4(s) + 2F^-$ ($K = 5.0 \times 10^{-7}$); $CaSO_4(s) + CrO_4^= \rightleftharpoons CaCrO_4(s) + SO_4^=$ ($K = 2.8 \times 10^{-3}$).

**5-126.** ¿Cuál es la relación de las concentraciones de $Br^-$ y $Cl^-$ en una solución en la cual se ha agregado suficiente $AgNO_3$ para precipitar ambos haluros?

**5-127.** Calcule el número de mg de $BaSO_4$ convertidos en $BaCO_3$ bajo condiciones de equilibrio, por 20 ml de una solución de $Na_2CO_3$ que es 2.0 *N* en iones $CO_3^=$ a una temperatura a la cual los productos de solubilidad son $1.0 \times 10^{-10}$ y $8.0 \times 10^{-9}$ para el $BaSO_4$ y el $BaCO_3$, respectivamente.

**5-128.** (*a*) Demuestre, a partir de los productos de solubilidad apropiados, qué catión se precipitaría primero durante la adición lenta de $K_2CrO_4$ a 500 ml de una solución 0.10 *M* en $Sr^{++}$ y 0.10 *M* en $Ba^{++}$. (*b*) ¿Cuántos mg de este catión permanecerían aún en solución cuando el otro catión empieza justamente a precipitarse?

**5-129.** (*a*) ¿Cuáles son los productos de solubilidad del $CaSO_4$ y del $CaF_2$, si las solubilidades son 1.1 y 0.016 g/l, respectivamente? (*b*) Si una solución tiene un volumen de 250 ml y contiene 0.020 moles de $Na_2SO_4$ y 0.030 moles de NaF, ¿cuál anión se precipitaría primero durante la adición lenta de $CaCl_2$? (*c*) ¿Cuántos mg de este ion permanecerán aún en la solución cuando el otro ion empieza justamente a precipitarse?

**5-130.** La solubilidad del $SrCO_3$ es *A* mg/ml; el producto de solubilidad del $SrF_2$ es *B*. Suponiendo que, cuando se hierve $SrF_2$ (*s*) con una solución de $Na_2CO_3$ que es *C M* en iones $CO_3^=$, una muy pequeña cantidad del $SrF_2$ se metatiza, exprese en función de *A*, *B* y *C* la concentración molar de iones $F^-$ en la solución resultante después que se alcance el equilibrio.

## 5-19 Aplicación de las soluciones reguladoras en separaciones analíticas

Las soluciones reguladoras se usan con frecuencia tanto en los análisis cualitativos como cuantitativos para efectuar ciertas separaciones de elementos. Un caso común es aquel en que una solución es regulada normalmente con $NH_4OH + NH_4Cl$ o con $HC_2H_3O_2 + NH_4C_2H_3O_2$ y, así, trayendo el valor pH a tal valor que el producto de solubilidad del hidróxido de un elemento (o los hidróxi-

dos de un grupo de elementos) queda grandemente excedido, pero los productos de solubilidad de otros hidróxidos no se alcanza.

La composición de muchos hidróxidos insolubles es algo variable y con más propiedad se les denomina "óxidos hidrosos". Sus productos de solubilidad no se conocen con exactitud y, por tanto, los valores numéricos obtenidos a partir de ellos deben considerarse en cuanto que sólo muestran órdenes de magnitud relativa.

**Ejemplo 1** El producto de solubilidad del $Mg(OH)_2$ a cierta temperatura es $3.4 \times 10^{-11}$, el del $Fe(OH)_3$ es $1.1 \times 10^{-36}$. A esa temperatura (*a*) ¿cuántos gramos de $Mg^{++}$ y de $Fe^{3+}$ pueden quedar disueltos en 100 ml de $NH_4OH$ *M*/10 (constante de ionización $= 1.75 \times 10^{-5}$)? (*b*) ¿Cuántos gramos de $Mg^{++}$ y de $Fe^{3+}$ pueden quedar disueltos en 100 ml de $NH_4OH$ *M*/10, que contienen suficiente cantidad de $NH_4Cl$ disuelto, para que la concentración de iones amonio sea de 2.0 *M*?

*Solución*

(*a*) $NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

Sea $x$ = concentración de $OH^-$ = concentración de $NH_4^+$

Entonces

$0.10 - x$ = concentración de $NH_4OH$ sin disociar

$$\frac{(x)(x)}{0.10 - x} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$\frac{(x)(x)}{0.10} \cong 1.75 \times 10^{-5}$$ puesto que $x$ es pequeño comparado con 0.10

$x = 1.3 \times 10^{-3}$ moles/l

$[Mg^{++}][OH^-]^2 = 3.4 \times 10^{-11}$

$[Mg^{++}](1.3 \times 10^{-3})^2 = 3.4 \times 10^{-11}$

$[Mg^{++}] = 2.0 \times 10^{-5}$ moles/l

$= 2.0 \times 10^{-5} \times \frac{1}{10} \times 24.3$

$= 4.9 \times 10^{-5}$ g/100 ml *Resp.*

$[Fe^{3+}][OH^-]^3 = 1.1 \times 10^{-36}$

$[Fe^{3+}](1.3 \times 10^{-3})^3 = 1.1 \times 10^{-36}$

$$[Fe^{3+}] = \frac{1.1 \times 10^{-36}}{(1.3 \times 10^{-3})^3} \times \frac{1}{10} \times 55.8$$

$= 2.8 \times 10^{-27}$ g/100 ml *Resp.*

(*b*) $$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$\frac{(2.0)(x)}{0.10} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$x = 8.8 \times 10^{-7}$$

$$[Mg^{++}](8.8 \times 10^{-7})^2 = 3.4 \times 10^{-11}$$

$$[Mg^{++}] = \frac{3.4 \times 10^{-11}}{(8.8 \times 10^{-7})^2} \times \frac{1}{10} \times 24.3$$

$$= 106 \text{ g/100 ml} \qquad \textit{Resp.}$$

$$[Fe^{3+}](8.8 \times 10^{-7})^3 = 1.1 \times 10^{-36}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{1.1 \times 10^{-36}}{(8.8 \times 10^{-7})^3} = \frac{1}{10} \times 55.8$$

$$= 9.0 \times 10^{-18} \text{ g/100 ml} \qquad \textit{Resp.}$$

## 5-20 Control de la acidez en las precipitaciones de sulfuro de hidrógeno

La separación de ciertos elementos por precipitación a partir de soluciones ácidas con $H_2S$ se usa con eficacia en Química Analítica, sobre todo en análisis cualitativos. Probablemente el factor más importante que influye en la separación es la concentración de iones sulfuro y su control mediante la regulación de la concentración de iones hidrógeno. La concentración del ion sulfuro puede regularse a tal punto, que los productos de solubilidad de ciertos sulfuros son excedidos grandemente, mientras que los productos de solubilidad de otros sulfuros no es alcanzada. El efecto cuantitativo de la presencia de ácido en la ionización del $H_2S$ y el cálculo de la concentración de los iones sulfuro se han ilustrado en los ejemplos 1 y 2 de la sección 5-14 y ahora se analizarán.

Los productos de solubilidad de los sulfuros no se conocen con precisión y los efectos por hidrólisis y velocidades de precipitación influyen en el aspecto cuantitativo de la separación de sulfuros. Por tanto, en el siguiente ejemplo y problemas de naturaleza similar, los valores calculados quizá no concuerden bien con los valores correspondientes determinados experimentalmente, pero sí muestran los órdenes de magnitud relativa y son útiles a este respecto.

**Ejemplo 1** ¿Cuántos gramos de $Zn^{++}$ y de $Cd^{++}$ pueden permanecer disueltos en 200 ml de la solución de $H_2S$ + HCl mencionados en el ejemplo 2 de la sección 5-14 (producto de solubilidad del ZnS = $1.2 \times 10^{-23}$; producto de solubilidad del CdS = $3.6 \times 10^{-29}$)?

*Solución*

$$[S^{=}] = 1.5 \times 10^{-23} \qquad \text{calculado}$$

$$[Zn^{++}][S^{=}] = 1.2 \times 10^{-23}$$

$$[Zn^{++}] = \frac{1.2 \times 10^{-23}}{1.5 \times 10^{-23}} = 0.80 \text{ moles/l}$$

$$= 0.80 \times 65 \times \tfrac{1}{5} = 10 \text{ g/200 ml} \qquad \textit{Resp.}$$

$$[Cd^{++}][S^{=}] = 3.6 \times 10^{-29}$$

$$[Cd^{++}] = \frac{3.6 \times 10^{-21}}{1.5 \times 10^{-23}}$$

$$= 2.4 \times 10^{-6} \text{ moles/l}$$

$$= 2.4 \times 10^{-6} \times 112 \times \tfrac{1}{5}$$

$$= 5.4 \times 10^{-5} \text{ g/200 ml} \qquad \textit{Resp.}$$

## 5-21 Separaciones por medio de la formación de iones complejos

Ciertas separaciones en Química Analítica se efectúan haciendo uso del equilibrio que existe entre un ion complejo y sus constituyentes. Los siguientes casos ilustran las dos formas generales en que se aplica lo anterior.

1. Cuando una solución amoniacal de nitrato de plata que contiene un exceso cuidadosamente controlado de amoniaco se agrega a una mezcla de yoduro y cloruro, sólo se precipita el yoduro de plata, puesto que la mayor parte de la plata en la solución se encuentra como complejo amino, $Ag(NH_3)_2^+$ y la concentración de $Ag^+$ es demasiado pequeña para exceder el producto de solubilidad del AgCl, pero es suficientemente grande para exceder el producto de solubilidad del AgI, más insoluble.
2. Cuando se agrega cianuro de potasio a una solución amoniacal de sales de cobre y de cadmio, se forman los dos iones $Cu(CN)_3^=$ y $Cd(CN)_4^=$. Cuando se pasa sulfuro de hidrógeno por la solución, sólo se precipita el sulfuro de cadmio, puesto que el grado de disociación del complejo de cobre es mucho menor que el del complejo de cadmio. Existe una concentración suficientemente alta de $Cd^{++}$ para exceder el producto de solubilidad del CdS, pero la concentración de $Cu^+$ es demasiado baja para exceder el producto de solubilidad del $Cu_2S$.

**Ejemplo 1** ¿Cuántos gramos de bromuro de plata (peso formular = 188) se disolverán en 1 l de $NH_4OH$, si la solución resultante es 2.0 $M$ en $NH_3$?

*Solución*

$$[Ag^+][Br^-] = 5.0 \times 10^{-13} \qquad \text{(Véase el Apéndice)}$$

$$\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 6.8 \times 10^{-8} \qquad \text{(Véase el Apéndice)}$$

Sea

$$x = \text{moles de AgBr disuelto} = [Br^-] = [Ag(NH_3)_2^+]$$

$$\frac{5.0 \times 10^{-13}}{x} = [Ag^+]$$

$$\frac{(5.0 \times 10^{-13}/x)(2.0)^2}{x} = 6.8 \times 10^{-8}$$

Despejando,

$$x = 5.4 \times 10^{-3} \, M$$

$$5.4 \times 10^{-3} \times 188 = 1.0 \text{ g} \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 2** Una solución 0.10 $M$ en $Cu^{++}$ y 0.10 $M$ en $Cd^{++}$ se trata con $NH_4OH$ y con KCN, formando $Cu(CN)_3^{=}$ y $Cd(CN)_4^{=}$. La solución es 0.020 $M$ en exceso de iones Cn . Si se pasa $H_2S$ por la solución para dar una concentración de iones sulfuro de 0.010 $M$, demuestre qué se precipitará: $Cu_2S$ o CdS.

*Solución*

$$\frac{[Cu^+][CN^-]^3}{[Cu(CN)_3^{=}]} = 5.0 \times 10^{-28} \qquad \text{(Véase el Apéndice)}$$

$$\frac{[Cu^+](0.020)^3}{0.10} = 5.0 \times 10^{-28}$$

$$[Cu^+] = 6.2 \times 10^{-24}$$

Por lo tanto,

$$[Cu^+]^2[S^=] = (6.2 \times 10^{-24})^2(0.01)$$
$$= 3.8 \times 10^{-49}$$

El producto de solubilidad del $Cu_2S$ ($= 1.0 \times 10^{-48}$) es mayor que este valor. Por tanto, el $Cu_2S$ no se precipitará. *Resp.*

$$\frac{[Cd^{++}][CN^-]^4}{[Cd(CN)_4^{=}]} = 1.4 \times 10^{-17}$$

$$\frac{[Cd^{++}](0.020)^4}{0.10} = 1.4 \times 10^{-17}$$

$$[Cd^{++}] = 8.7 \times 10^{-12}$$

Entonces,

$$[Cd^{++}][S^=] = (8.7 \times 10^{-12})(0.01)$$
$$= 8.7 \times 10^{-14}$$

El producto de solubilidad del CdS ($= 3.6 \times 10^{-28}$) es menor que este valor, así, el CdS se precipitará. *Resp.*

## PROBLEMAS

(Véase el Apéndice para los productos de solubilidad y las constantes de ionización. Desprecie los efectos de hidrólisis de los sulfuros. Haga las suposiciones de simplificación necesarias para evitar las ecuaciones cuadráticas como en el ejemplo de la sección 5-19).

*5-131. ¿Cuántos gramos de $Mg^{++}$ podrían permanecer disueltos [es decir, sin precipitar como $Mg(OH)_2$] en un litro de $NH_4OH$ 0.20 $M$ y cuántos gramos de $Mg^{++}$ podrían permanecer disueltos en un litro de $NH_4OH$ 0.20 $M$ que tuviese suficiente $NH_4Cl$ disuelto para hacer la concentración de iones amonio 1.0 $M$?

*5-132. ¿Cuántos mg de $Fe^{3+}$ podrían quedar disueltos [es decir, sin precipitar como $Fe(OH)_3$] en 100 ml de una solución 2.0 $N$ en ácido acético y que contuvieran suficiente acetato de sodio para hacer la concentración de iones acetato de 0.15 $M$?

*5-133. Calcule el número de gramos de $Zn^{++}$ y de $Cd^{++}$ que pueden quedar disueltos en 1 500 ml de una solución que contiene 0.050 moles de $H_2S$ disuelto y que es 0.30 $N$ en iones $H^+$.

*5-134. Saturando con $H_2S$ 350 ml de una solución que es 0.010 $M$ en cierto elemento tripositivo y 1.0 $M$ en iones $H^+$ se precipita todo menos 12 milimoles del elemento, como sulfuro. ¿Cuál es el producto de solubilidad aproximado del sulfuro del elemento?

*5-135. ¿Cuántos pesos fórmula de $Cl^-$ deben introducirse en un litro de $NaAg(CN)_2$ 0.10 $M$ para que el AgCl empiece a precipitarse?

*5-136. ¿Cuántos pesos fórmula de AgI se disolverán en un litro de $NH_4OH$ que es 6.0 $M$ en $NH_3$? (*Sugerencia:* En la solución resultante $[Ag(NH_3)_2^+] = [I^-]$.)

*5-137. Una solución 0.080 $M$ en $AgNO_3$ se trata con $Na_2S_2O_3$, el cual convierte prácticamente toda la $Ag^+$ en $Ag(S_2O_3)_2^{-3}$. Si existe suficiente exceso de tiosulfato para hacer la solución 0.20 $M$ en $S_2O_3^{-2}$, ¿cuántos gramos por litro de $I^-$ podrían estar presentes sin causar la precipitación de AgI?

*5-138. ¿Cuál es la concentración molar máxima de ion sulfuro en una solución 0.20 $M$ en $Cd(NH_3)_4Cl_2$ y 2.0 $M$ en $NH_3$ sin que se forme una precipitación de CdS?

5-139. (*a*) ¿Cuál debe ser el máximo valor del pH en una solución para que 0.50 gramos de $Mg^{++}$ en 100 ml queden sin precipitar como $Mg(OH)_2$? (*b*) ¿Cuántos gramos de $Fe^{3+}$ podrían quedar disueltos en dicha solución?

5-140. (*a*) ¿Cuántos mg de $Mn^{++}$ podrían quedar sin precipitar como $Mn(OH)_2$ en 500 ml de $NH_4OH$ 0.10 $M$ y (*b*) ¿cuántos mg de $Mn^{++}$ podrían quedar disueltos en 500 ml de $NH_4OH$ 0.10 $M$ que contiene suficiente $NH_4Cl$ disuelto para hacer la concentración de iones amonio 2.0 $M$?

5-141. ¿Cuántos mg de $Fe^{3+}$ quedarían sin precipitar como $Fe(OH)_3$ en 250 ml de una solución 1.5 $M$ en ácido acético y regulada por una cantidad de acetato de sodio disuelto que hace la concentración de iones acetato 0.20 $M$?

5-142. ¿Qué peso de $Bi^{3+}$ debe estar presente en un litro de solución para originar la precipitación de $Bi_2S_3$, si la solución se hace 0.10 $M$ en $H_2S$ y 0.010 $M$ en $H^+$?

5-143. ¿Cuál es el máximo valor del pH que pueden tener 100 ml de una solución que contiene 0.0050 g de $PbCl_2$ de tal manera que, al hacer la solución 0.10 $M$ en $H_2S$, el PbS no se precipite?

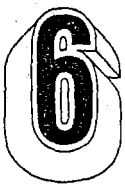
5-144. Una solución de 1.2 gramos de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ en 500 ml de ácido diluido se satura con $H_2S$. Se encuentra que la solución resultante es 0.10 $M$ en $H_2S$ y 0.050 $M$ en iones $H^+$. (*a*) ¿Qué fracción del Zn se ha precipitado como ZnS? (*b*) ¿Qué valor máximo de pH debe tener la solución para que no se forme ningún precipitado, si las concentraciones de la sal de Zn y $H_2S$ son las mencionadas antes?

5-145. (*a*) Si 50 ml de $AgNO_3$ 0.010 $M$ y 50 ml de $NH_4OH$ 3.0 $M$ se mezclan, ¿cuál es la concentración resultante de iones $Ag^+$? (*b*) ¿Cuántos moles de $Cl^-$ tendrían que introducirse antes que ocurriera la precipitación de AgCl?

5-146. Si una solución es 0.050 $M$ en $K_2HgI_4$ y 1.5 $M$ en $I^-$, demuestre por medio de un cálculo si puede esperarse precipitación de HgS haciendo la solución $1.0 \times 10^{-15}$ $M$ en iones sulfuro.

**5-147.** ¿Cuántos gramos de $S^{=}$ pueden estar presentes en un litro de una solución que contiene 0.10 moles de $Cd(NH_3)_4Cl_2$ y 1.5 moles de $NH_3$ sin formar precipitado de CdS?

**5-148.** ¿Cuántos gramos de AgBr se disolverán en 1 litro de $NH_4OH$ que es 1.5 $M$ en $NH_3$? (*Sugerencia:* En la solución resultante $[Ag(NH_3)_2^+] = [Br^-]$.)



# Potenciales Redox

## 6-1 Relación de la corriente eléctrica con las reacciones de reducción-oxidación ("redox")

Desde el punto de vista del concepto de la estructura atómica, la oxidación y la reducción pueden definirse en función de la transferencia de electrones. Un elemento se oxida cuando pierde electrones, un elemento se reduce cuando gana electrones.

Las reacciones redox pueden producirse aplicando una corriente eléctrica; inversamente, una corriente eléctrica puede obtenerse mediante los procesos de reducción-oxidación. La electrólisis de una solución de cloruro de sodio es un ejemplo del primer caso. En el ánodo, los iones negativos de cloro se oxidan para formar cloro gaseoso libre; en el cátodo, iones positivos de hidrógeno provenientes del agua se reducen para formar hidrógeno gaseoso libre. La pila voltaica es un ejemplo del segundo caso.

## 6-2 Potencial del electrodo estándar

Supóngase que, sobre el extremo de un alambre de platino, hay una laminilla de platino cubierta con platino negro. Supóngase también que la laminilla está sumergida en una solución de ácido sulfúrico que tiene iones hidrógeno con actividad unitaria (concentración de iones $H^+$ aproximadamente 1 $M$; véase la sección 5-15) y que hidrógeno gaseoso puro a 1 atm de presión burbujea continuamente sobre la laminilla. Tal arreglo se llama *electrodo normal de hidrógeno* y puede representarse así:

$$Pt|H_2(1\ atm), H^+(1\ M)$$

El platino es químicamente inerte, pero existe un equilibrio entre el hidrógeno gaseoso y los iones de hidrógeno; así $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$. El símbolo $e$ representa un electrón con su carga negativa. Una ecuación de este tipo representa lo que se conoce como *semirreacción* o *reacción de semicelda*.

Supóngase ahora que una tira metálica de zinc está sumergida en una solución de sulfato de zinc con los iones de zinc con actividad unitaria. Existe equilibrio entre el metal y sus iones como se representa por la semirreacción $Zn^{++}(1\ M) + 2e \rightleftharpoons \underline{Zn}$. Si los dos electrodos se conectan por medio de un alambre y las dos soluciones se conectan por medio de un tubo capilar que contenga una solución de un electrólito (por ejemplo, $K_2SO_4$), se generará una corriente que fluye a través del alambre y la solución. Su potencial inicial será 0.763 volts.

En este sistema, el flujo de electrones en el alambre va del electrodo de zinc al electrodo de hidrógeno. En la solución los iones negativos de sulfato del electrólito pasan de la solución que contiene el ácido sulfúrico a la que contiene el sulfato de zinc y las cargas en estos iones transportados balancean justamente las cargas ganadas o perdidas en los electrodos. Al mismo tiempo, se oxida el zinc metálico y los iones hidrógeno se reducen quedando la reacción neta representada por la ecuación $\underline{Zn} + 2H^+ \longrightarrow Zn^{++} + H_2$. Por tanto, hay una celda voltaica formada por dos semiceldas; el sistema completo puede representarse así:

$$Pt|H_2(1\ atm), H^+(1\ M)\|Zn^{++}(1\ M)|Zn$$

Cuando las celdas se representan en esta forma, una sola línea indica la unión entre un electrodo y una solución. Una línea doble significa una unión entre dos soluciones y se supone que la pequeña diferencia de potencial entre las soluciones ha sido corregida al formular la fem de la celda.

Debe notarse que la oxidación siempre tiene lugar en el ánodo y la reducción siempre tiene lugar en el cátodo. El paso de electrones a través del alambre se efectúa del ánodo al cátodo.

En forma similar, un electrodo de cobre sumergido en una solución de sulfato de cobre que tenga iones de cobre a la actividad unitaria puede conectarse a un electrodo normal de hidrógeno. Una corriente con un potencial de 0.337 volts se generará. El paso de electrones en el alambre se efectúa del electrodo de hidrógeno al electrodo de cobre.

Si ahora se conecta la semicelda de cobre con la semicelda de zinc antes mencionados, se obtiene una celda voltaica que se representa como sigue:

$$Cu|Cu^{++}(1\ M)\|Zn^{++}(1\ M)|Zn$$

Se encontrará que se genera una corriente con un potencial de 1.100 volts. El paso de electrones en el alambre es del zinc al cobre. Al mismo tiempo el zinc metálico se oxida a iones de zinc y los iones de cobre se reducen a cobre metálico; la reacción neta es:

$$\underline{Zn} + Cu^{++} \longrightarrow \underline{Cu} + Zn^{++}$$

Es difícil determinar las diferencias potenciales absolutas entre los electrodos y las soluciones; pero como en general, se tratará sólo con diferencias de potencial, pueden referirse los potenciales electródicos a algún estándar común. Al electrodo normal de hidrógeno se le ha dado arbitrariamente el valor de cero y los demás potenciales electródicos se refieren a él. El potencial del electrodo

normal del zinc (es decir, el potencial con respecto al potencial de hidrógeno, entre el zinc metálico y una solución de iones de zinc a la actividad unitaria) es −0.763 volts; el potencial estándar del cobre es +0.337 volts. Darle el signo negativo al potencial del zinc y el signo positivo al potencial del cobre es puramente arbitrario, pero parece que la mayoría de los químicos analíticos lo han aceptado. Algunos químicos usan los signos en forma contraria a la convencional.

En este libro, los potenciales estándares se denotarán con el símbolo $E^0$ y en el Apéndice se da una tabla de tales potenciales. Cuando el valor numérico se aplica a un electrodo metálico activo, se refiere al potencial a 25°C entre el metal y una solución de sus iones a la actividad unitaria, con respecto al potencial entre el hidrógeno gaseoso a 1 atm de presión y los iones hidrógeno a la actividad unitaria. Como se indica en la tabla, las semirreacciones se expresarán en general como procesos de reducción, con el símbolo del constituyente en su estado de mayor oxidación junto con el número adecuado de símbolos electrónicos, en el lado izquierdo de la reacción y la forma reducida se expresa en el lado derecho. Por tanto, potenciales estándares correspondientes también pueden llamarse potenciales de reducción.

La fem de una celda es la diferencia entre los potenciales de sus semiceldas o $E = E_1 - E_2$. En el caso de la celda mencionada $E = E^0_{Cu} - E^0_{Zn} = +0.337 - (-0.763) = 1.100$ volts.

Los potenciales del electrodo no quedan limitados a aquéllos entre los elementos y sus iones. También se aplican a potenciales entre iones en dos estados de oxidación. Por ejemplo, como se muestra en la tabla de potenciales del Apéndice, el potencial estándar entre los iones férricos y ferrosos ($Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{++}$) es de +0.771 volts, lo cual indica que una corriente que tuviese un potencial de 0.771 volts fluiría a través de la siguiente celda:

$$Pt|H_2(1\ atm),\ H^+(1\ M)\|Fe^{3+}(1\ M),\ Fe^{++}(1\ M)|Pt$$

El signo positivo del voltaje indica que los electrones pasarían a través del alambre exterior de izquierda a derecha, como se ha mostrado (es decir, del electrodo de hidrógeno a la semicelda férrico-ferrosa). Los iones férricos se reducirían a iones ferrosos; el hidrógeno gaseoso se oxidaría a iones hidrógeno.

En forma similar, el potencial estándar entre los iones dicromato y los iones crómicos en presencia de ácido ($Cr_2O_7^= + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$) es +1.33 volts. El valor numérico 1.33 representa el voltaje de la siguiente celda:

$$Pt|H_2(1\ atm),\ H^+(1\ M)\left\|\begin{matrix}Cr^{3+}(1\ M)\\ Cr_2O_7^=(1\ M)\\ H^+(1\ M)\end{matrix}\right|Pt$$

El signo positivo indica un comportamiento similar al del caso precedente. Los iones dicromato se reducen durante la operación de la celda.

La fem de la celda siguiente:

$$Pt\left|\begin{matrix}Cr^{3+}(1\ M)\\ Cr_2O_7^=(1\ M)\\ H^+(1\ M)\end{matrix}\right\|\begin{matrix}Fe^{3+}(1\ M)\\ Fe^{++}(1\ M)\end{matrix}\Bigg|Pt$$

es la diferencia algebraica entre los potenciales de las dos semiceldas que la componen o $+0.771 - (+1.33) = -0.56$ volt. El signo negativo indica que el paso de electrones a través del alambre exterior se realiza de derecha a izquierda, como está escrito. Los iones dicromatos se reducen y los iones ferrosos se oxidan durante la acción de la celda. La reacción total es

$$6Fe^{++} + Cr_2O_7^{=} + 14H^{+} \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

## 6-3 Potenciales formales

Los valores numéricos que se obtienen en cálculos en los cuales se usan potenciales estándares son a veces erróneos, debido al efecto de la formación de iones complejos con cationes o aniones. Debido a tales formaciones complejas, el potencial real del electrodo en un caso dado puede diferir ligeramente del potencial estándar enlistado. Por ejemplo, el potencial del electrodo de $Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$ es $+1.61$ volts y en una solución de $HNO_3$ 1 $F$, el potencial determinado experimentalmente concuerda bien con este valor. Pero en $HClO_4$ 1 $F$, el potencial efectivo cérico-ceroso es de $+1.70$ y en $H_2SO_4$ 1 $F$ es de $+1.44$. Estos valores determinados experimentalmente se conocen como *potenciales formales*. En la mayoría de los casos las variaciones no son grandes. Para evitar complicaciones, los efectos por complejos menores serán despreciados y, excepto en los casos en que los potenciales formales sean especificados en forma definida, los potenciales estándares se aplican en los problemas propuestos en este libro.

## 6-4 Reglas para escribir ecuaciones para reacciones de semiceldas

Para escribir y balancear ecuaciones para reacciones de semiceldas, deben seguirse los siguientes pasos:

1. Escriba la forma de oxidación del elemento que cambia su número de oxidación, en el lado izquierdo de la ecuación; escriba la forma de reducción en el lado derecho. Si es necesario, balancee el número de átomos del elemento poniendo los coeficientes apropiados.
2. En el lado izquierdo de la ecuación introduzca el número de símbolos electrónicos iguales que el cambio total en número de oxidación del elemento.
3. Si es necesario, introduzca iones de hidrógeno suficientes (si la reacción tiene lugar en solución ácida) o iones hidroxilo (si la reacción tiene lugar en solución alcalina) para balancear las cargas eléctricas. Recuerde que cada símbolo electrónico representa una carga negativa.
4. Si es necesario, introduzca moléculas de agua en la ecuación, para balancear los átomos de hidrógeno y oxígeno

**Ejemplo 1** Escriba las reacciones balanceadas de las semiceldas para los cambios siguientes: (*a*) $VO_3^{-} \longrightarrow VO^{++}$ (solución ácida); (*b*) $Cr_2O_7^{=} \longrightarrow Cr^{3+}$ (solución ácida); (*c*) $\underline{MnO_2} \longrightarrow Mn^{++}$ (solución alcalina).

*Solución* Siguiendo los cuatro pasos anteriores, los resultados en cada caso son los siguientes:

(*a*) 1. $VO_3^- \longrightarrow VO^{++}$
2. $VO_3^- + e \longrightarrow VO^{++}$ (cambio = 5 − 4 = 1)
3. $VO_3^- + 4H^+ + e \longrightarrow VO^{++}$
4. $VO_3^- + 4H^+ + e \longrightarrow VO^{++} + 2H_2O$

(*b*) 1. $Cr_2O_7^{=} \longrightarrow 2Cr^{3+}$
2. $Cr_2O_7^{=} + 6e \longrightarrow 2Cr^{3+}$ (cambio = (6 − 3) × 2 = 6)
3. $Cr_2O_7^{=} + 14H^+ + 6e \longrightarrow 2Cr^{3+}$
4. $Cr_2O_7^{=} + 14H^+ + 6e \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

(*c*) 1. $\underline{MnO_2} \longrightarrow Mn^{++}$
2. $\underline{MnO_2} + 2e \longrightarrow Mn^{++}$
3. $\underline{MnO_2} + 2e \longrightarrow Mn^{++} + 4OH^-$
4. $\underline{MnO_2} + 2H_2O + 2e \longrightarrow Mn^{++} + 4OH^-$

## 6-5 Ecuaciones redox en términos de las reacciones de semicelda

Para escribir una ecuación redox ordinaria en función de las reacciones de semicelda, las parejas apropiadas se escriben una bajo la otra y se restan algebraicamente. Puesto que los símbolos electrónicos no deben aparecer en la reacción neta, con frecuencia es necesario multiplicar una o ambas ecuaciones de semicelda por un factor, para que los símbolos electrónicos "se cancelen". Esto se ilustra en los siguientes ejemplos. Obviamente el potencial de la reacción semicelda no se afecta con tal multiplicación.

La oxidación de iones ferrosos por el cloro puede escribirse

(1) $Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$ $E_1^0 = +1.359$
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{++}$ $E_2^0 = +0.771$
(2) $2Fe^{3+} + 2e \rightleftharpoons 2Fe^{++}$
(1) − (2) $2Fe^{++} + Cl_2 \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 2Cl^-$

La oxidación de iones ferrosos por dicromato en presencia de ácido puede escribirse

(1) $Cr_2O_7^{=} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $E_1^0 = +1.33$
(2) $6Fe^{3+} + 6e \rightleftharpoons 6Fe^{++}$ $E_2^0 = +0.771$
(1) − (2) $6Fe^{++} + Cr_2O_7^{=} + 14H^+ \rightleftharpoons 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$

La oxidación de iones estannosos por permanganato en presencia de ácido puede escribirse

(1) $2MnO_4^- + 16H^+ + 10e \rightleftharpoons 2Mn^{++} + 8H_2O$ $E_1^0 = +1.51$
(2) $5Sn^{4+} + 10e \rightleftharpoons 5Sn^{++}$ $E_2^0 = +0.15$
(1) − (2) $5Sn^{++} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightleftharpoons 5Sn^{4+} + 2Mn^{++} + 8H_2O$

Si todas las actividades son 1 *M*, los potenciales netos en los tres ejemplos anteriores son las diferencias algebraicas entre los potenciales estándares que corresponden a las dos reacciones de semiceldas, a saber:

$E = E_1^0 - E_2^0 = +1.359 - (+0.771) = +0.589$ volt
$E = E_1^0 - E_2^0 = +1.33 - (+0.771) = +0.56$ volt
$E = E_1^0 - E_2^0 = +1.51 - (+0.15) = +0.36$ volt

*En dichos casos, si la diferencia algebraica entre los potenciales del electrodo como está escrito es positiva, puede esperarse que la reacción neta se desarrolle como está escrita (de izquierda a derecha). Si la diferencia algebraica es negativa, la reacción no será como está escrita, sino de derecha a izquierda.*

(1) $I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$ (+0.536)
(2) $2Fe^{3+} + 2e \rightleftharpoons 2Fe^{++}$ (+0.771)
(1) − (2) $2Fe^{++} + I_2 \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 2I^-$ (+0.536) − (+0.771) = −0.235 volt

Esta reacción a actividades 1 *M* no tendrá lugar de izquierda a derecha, como está escrita, sino que será en dirección opuesta ($2Fe^{3+} + 2I^- \longrightarrow 2Fe^{++} + I_2$).

El comportamiento de los metales con los ácidos puede tratarse en la misma forma. El zinc metálico se disuelve en HCl 1 *M*:

(1) $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$ (0.00)
(2) $Zn^{++} + 2e \rightleftharpoons \underline{Zn}$ (−0.763)
(1) − (2) $\underline{Zn} + 2H^+ \longrightarrow Zn^{++} + H_2$ (+0.763 volt)

El cobre metálico no se disuelve en HCl:

(1) $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$ (0.00)
(2) $Cu^{++} + 2e \rightleftharpoons \underline{Cu}$ (+0.337)
(1) − (2) $\underline{Cu} + 2H^+ \longleftarrow Cu^{++} + H_2$ (−0.337 volt)

Tanto el zinc como el cobre se disuelven en $HNO_3$ 1 *M*. En este ácido están presentes dos agentes oxidantes, a saber, $H^+$ y $NO_3^-$; pero el ion nitrato tiene mayor efecto oxidante:

(1) $2NO_3^- + 8H^+ + 6e \rightleftharpoons 2NO + 4H_2O$ (+0.96)
(2) $3Cu^{++} + 6e \rightleftharpoons \underline{Cu}$ (+0.337)
(1) − (2) $3\underline{Cu} + 2NO_3^- + 8H^+ \longrightarrow 3Cu^{++} + 2NO + 4H_2O$
(+0.96) − (+0.337) = +0.62 volt

La tabla de potenciales muestra, por tanto, tendencias relativas de las sustancias para ganar o perder electrones. Las sustancias en la parte superior izquierda de la tabla ganan electrones con más facilidad y son, por tanto, los agentes oxidantes más fuertes. Las sustancias en la parte inferior derecha de la tabla pierden electrones con más facilidad y son, por consiguiente, los agentes reductores más fuertes.

Tales predicciones, como se ha explicado, deben aplicarse con cautela. En unos cuantos casos, las reacciones que debían desarrollarse de acuerdo con las posiciones relativas en la serie de potenciales lo hacen a tal grado de lentitud, que son prácticamente despreciables. Es más importante aún, como se muestra en la sección 6-7, que la concentración de cada componente en un equilibrio de

oxidación reducción afecte el valor del potencial. Puede estar presente una sustancia que sea capaz de formar un ion complejo con uno de los componentes del equilibrio de la semicelda y, así, reducir la concentración de ese componente a tal grado de que no reaccione más. Así, $Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{++}$ el potencial de equilibrio se afecta bastante por la presencia de iones cloro, que forman iones $SnCl_6^{=}$ con el metal estánico. En unos pocos casos, los efectos de precipitación interfieren en la misma forma. Por ejemplo, de acuerdo con la tabla, los iones de yodo deberían reducir los iones de plata ($2Ag^+ + 2I^- \longrightarrow 2\underline{Ag} + I_2$) en plata metálica. En vez de ello, tiene lugar una precipitación de yoduro de plata ($Ag^+ + I^- \longrightarrow \underline{AgI}$), y la concentración de $Ag^+$ en la solución residual es muy pequeña para ser afectada por el exceso de yodo. En el caso de unos cuantos metales pueden ocurrir efectos de pasividad. El aluminio puro debería disolverse rápidamente en ácido nítrico ($\underline{Al} + NO_3^- + 4H^+ \longrightarrow Al^{3+} + NO + 2H_2O$). Sin embargo, no sucede así, quizá debido a la formación de una capa protectora de óxido en la superficie del metal.

## 6-6 Cálculo de un potencial de electrodo a partir de otros potenciales electródicos

En la sección precedente quedó demostrado que las ecuaciones para las reacciones electródicas pueden sumarse y restarse para obtener ecuaciones de reacciones redox completas y que los potenciales del electrodo correspondientes también pueden sumarse o restarse. Sólo se necesita combinar las reacciones con el fin de cancelar los electrones. Sin embargo, si las reacciones electródicas (escritas como reducciones y, por lo general, con un solo elemento) se suman simplemente, se obtiene una nueva reacción electródica así:

$$\begin{array}{ll} Fe^{++} + 2e \rightleftharpoons \underline{Fe} & E_1^0 = -0.440 \\ \underline{Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{++}} & E_2^0 = +0.771 \\ Fe^{3+} + 3e \rightleftharpoons \underline{Fe} & \end{array}$$

Partiendo de consideraciones de la energía libre, puede demostrarse que el potencial del electrodo resultante no es la suma de los potenciales de las reacciones separadas (esto es, +0.331 volts en cada caso). Cada potencial debe multiplicarse por el número de electrones indicados en la ecuación y la suma algebraica debe dividirse entre el número de electrones en la ecuación de reacción electródica resultante. En el caso anterior, el potencial del electrodo de la reacción resultante es

$$\frac{(2)(-0.440) + (+0.771)}{3} = -0.0363 \text{ volt}$$

## 6-7 Relación entre el potencial del electrodo y la concentración

Cuando las actividades prevalecientes no son 1 $M$, los potenciales electrodo difieren de los potenciales del electrodo estándar pero pueden calcularse a partir

de ellos. De consideraciones de energía libre puede demostrarse que a 25°C los potenciales del electrodo pueden calcularse a partir de la fórmula siguiente, a la que con frecuencia se le denomina *ecuación de Nernst:*

$$E = E^0 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{Q_{\text{oxid}}}{Q_{\text{red}}} \quad *$$

donde $E^0$ = potencial del electrodo estándar (potencial de reducción)
$n$ = número de faradays que se requieren en el cambio. También es el número de electrones expresados en la ecuación de la reacción semicelda
log = logaritmo común
$Q_{\text{oxid}}$ = producto de las actividades molares prevalecientes de los componentes de la parte de la ecuación de la semirreacción que contiene la sustancia principal en su estado oxidado, estando elevada cada actividad a una potencia igual que el coeficiente del componente correspondiente en la ecuación
$Q_{\text{red}}$ = producto de las actividades molares prevalecientes de los componentes de la parte de la ecuación de la semirreacción que contiene la sustancia principal en su estado reducido, estando elevada cada actividad a una potencia igual que el coeficiente del componente correspondiente en la ecuación.

Como en el caso de las constantes de equilibrio (sección 5-8), las concentraciones de agua y de sustancias relativamente insolubles se omiten en la relación $Q$ y las actividades de los gases se expresan como presiones parciales (en atmósferas).

En los cálculos de potenciales del electrodo así como en los cálculos de constantes de equilibrio, para resultados precisos deben usarse las actividades en vez de las concentraciones (véase la sección 5-15). Los valores de los potenciales del electrodo estándares, por tanto, también deben estar en actividad unitaria y no en concentración molar. Sin embargo, los cálculos analíticos en este campo particular rara vez requieren una precisión mayor que de dos cifras significativas y el uso de actividades y coeficientes de actividad (que no siempre se determinan con facilidad) normalmente puede cumplir con ese propósito. Por tanto, en los problemas numéricos desarrollados en este libro, un constituyente que, por ejemplo, se dé con una concentración 0.1 $M$, se considerará que tiene una actividad molar esencialmente igual que este valor.

**Ejemplo 1** Encuentre la fem a 25°C de la celda

$$\text{Pt} \left| \begin{matrix} \text{Fe}^{3+}(1.0\ M) \\ \text{Fe}^{++}(0.010\ M) \end{matrix} \right\| \begin{matrix} \text{Ce}^{4+}(0.00010\ M) \\ \text{Ce}^{3+}(0.10\ M) \end{matrix} \left| \text{Pt} \right.$$

* Como se estableció en la sección 6-2, en algunas tablas de potenciales del electrodo, se usan potenciales de oxidación y los signos son opuestos a los que se dan en este libro. Si se usa este sistema, el signo positivo (+) como se da en la fórmula de Nernst mencionada, debe cambiarse a negativo (−).

*Solución*

$$(1)\quad Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{++} \qquad E_1 = E_1^0 + \frac{0.0591}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{++}]}$$

$$= +0.771 + 0.0591 \log 100$$

$$= +0.889$$

$$(2)\quad Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E_2 = E_2^0 + \frac{0.0591}{1} \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

$$= +1.61 + 0.0591 \log 10$$

$$= +1.43$$

Restando (2) de (1),

$$Ce^{3+} + Fe^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+} + Fe^{++} \qquad E = E_1 - E_2 = +0.889 - (+1.43) = -0.54$$

fem = 0.54 volt *Resp.*

El signo negativo del valor derivado muestra que la ecuación derivada correspondiente se realiza de *derecha* a *izquierda*. Los iones céricos se reducen y los iones ferrosos se oxidan ($Ce^{4+} + Fe^{++} \longrightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$) hasta que las concentraciones son tales que las condiciones de equilibrio se alcanzan y ninguna corriente fluye más.

En este ejemplo, las concentraciones dadas son las de los cationes simples. Los cálculos se tornan más complicados en casos en que existe un equilibrio secundario entre los cationes y los iones complejos tales como $FeCl_4^-$ y $Ce(SO_4)_3^=$. (Véase la sección 6-3.)

**Ejemplo 2** ¿Cuál es el potencial de la semicelda representada por la siguiente ecuación de equilibrio: $Cr_2O_7^=(0.30\ M) + 14H^+(2.0\ M) + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(0.20\ M) + 7H_2O$?

*Solución*

$$E = E^0 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Cr_2O_7^=][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

$$= +1.33 + \frac{0.0591}{6} \log \frac{(0.30)(2.0)^{14}}{(0.20)^2}$$

$$= +1.38 \text{ volts} \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 3** ¿Cuál es la fem de la celda siguiente?

$$Zn|Zn^{++}(1.0 \times 10^{-6}\ M)\|Cu^{++}(0.010\ M)|Cu$$

*Solución*

$$E_1 = E_{Zn}^0 + \frac{0.0591}{n} \log [Zn^{++}]$$

$$= -0.763 + \frac{0.0591}{2} \log (1.0 \times 10^{-6})$$

$$= -0.94$$

$$E_2 = E^0_{Cu} + \frac{0.0591}{n} \log [Cu^{++}]$$

$$= +0.337 + \frac{0.0591}{2} \log (0.010)$$

$$= +0.28$$

$$E = E_1 - E_2 = -0.94 - 0.28 = -1.22$$

fem = 1.22 volts *Resp.*

**Ejemplo 4** Calcule la fem de la celda siguiente:

$$Cu|Cu^{++}(2.0\ M)\|Cu^{++}(0.010\ M)|Cu$$

Este tipo de celda, hecha de los mismos componentes semicelda, pero con iones o dos concentraciones diferentes, se conoce como *celda de concentración.*

*Solución*

$$E_1 = +0.337 + \frac{0.0591}{2} \log 2.0$$

$$E_2 = +0.337 + \frac{0.0591}{2} \log 0.010$$

$$E = E_1 - E_2 = 0.068 \text{ volt} \qquad \textit{Resp.}$$

## 6-8 Cálculo del punto hasta el cual una reacción redox tiene lugar

Todas las reacciones reversibles se realizan en una o en otra dirección hasta que se consiguen las condiciones de equilibrio, en cuyo punto las dos velocidades de reacción son iguales.

Durante el desarrollo de una reacción redox en una celda, las concentraciones de las sustancias reaccionantes están continuamente decreciendo y las de los productos están creciendo. El voltaje de la celda decrece en forma continua hasta alcanzar el equilibrio, en cuyo punto no fluye más corriente. En este punto de equilibrio, los potenciales de las dos semiceldas que forman la celda son, consecuentemente, iguales. Para calcular el punto hasta el cual una reacción redox tiene lugar, sólo es necesario expresar la reacción como dos reacciones de semicelda y expresar una igualdad entre los dos potenciales electródicos.

**Ejemplo 1** Cuando se agrega exceso de aluminio metálico a una solución 0.30 $M$ en iones cúpricos, ¿cuál es la concentración teórica de $Cu^{++}$ después que se alcanza el equilibrio ($2\underline{Al} + 3Cu^{++} \rightleftharpoons 2Al^{3+} + 3\underline{Cu}$)?

*Solución* El experimento demuestra que la reducción de iones cúpricos prácticamente es completa.

$[Al^{3+}] = 0.20\ M$ 3 moles de $Cu^{++}$ dan dos moles de $Al^{3+}$

$[Cu^{++}] = x M$

$$-1.67 + \frac{0.0591}{3} \log 0.20 = +0.337 + \frac{0.0591}{2} \log x$$

$$\log x = -68.5$$

$$x = 1 \times 10^{-69} \text{ moles} \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 2** Una solución se prepara de tal modo, que al principio es 0.060 $M$ en $Fe^{++}$, 0.10 $M$ en $Cr_2O_7^{=}$ y 2.0 $M$ en $H^+$. Después que se alcanza el equilibrio, ¿cuál sería la concentración teórica de los $Fe^{++}$ restantes ($6Fe^{++} + Cr_2O_7^{=} + 14H^+ \rightleftharpoons 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$)?

*Solución* El experimento muestra que la oxidación de iones ferrosos es prácticamente completa. Puesto que, de acuerdo con la ecuación, 0.060 moles de $Fe^{++}$ reaccionarían con 0.010 moles de $Cr_2O_7^{=}$ y 0.14 moles de $H^+$, las últimas dos están inicialmente presentes en exceso y la concentración de $Fe^{++}$ es el factor limitante. En el equilibrio, $[Fe^{3+}] = 0.060$; $[Fe^{++}] = x$; $[Cr^{3+}] = 0.020$: $[Cr_2O_7^{=}] = 0.10 - 0.010 = 0.090$; $[H^+] = 2.0 - 0.14 = 1.86$. Los equilibrios de las dos semiceldas son

$$6Fe^{3+}(0.060\ M) + 6e \rightleftharpoons 6Fe^{++}(x\ M)$$

$$Cr_2O_7^{=}(0.090\ M) + 14H^+(1.86\ M) + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(0.020\ M) + 7H_2O$$

$$+0.771 + \frac{0.0591}{6} \log \frac{[Fe^{3+}]^6}{[Fe^{++}]^6} = +1.33 + \frac{0.0591}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{=}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

$$+0.771 + 0.0591 \log \frac{0.060}{x} = +1.33 + \frac{0.0591}{6} \log \frac{(0.090)(1.86)^{14}}{(0.020)^2}$$

$$x = 2 \times 10^{-12}\ M \qquad \textit{Resp.}$$

## 6-9 Cálculo de una constante de equilibrio a partir de potenciales del electrodo

Una constante de acción de masa (sección 5-8) se aplica a una reacción en condiciones de equilibrio. En este punto los potenciales del electrodo de los equilibrios de semicelda son iguales y el potencial total es cero. Es cierto, entonces, que la constante de equilibrio $K$ es igual que la relación $Q$ en la ecuación de Nernst (sección 6-7); por consiguiente,

$$E = E_1^0 - E_2^0 = \frac{0.0591}{n} \log K$$

Esto proporciona un método práctico para calcular las constantes de equilibrio a partir de mediciones en las celdas. El método puede aun usarse para obtener constantes de equilibrio para reacciones diferentes de las redox. Así, el producto de solubilidad del cloruro de plata puede calcularse como sigue:

| | | |
|---|---|---|
| (1) | $AgCl(s) + e \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$ | $E_1^0 = +0.222$ |
| (2) | $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag(s)$ | $E_2^0 = +0.799$ |
| (1) − (2) | $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ | $E = E_1^0 - E_2^0 = -0.578$ |

$$-0.578 = 0.0591 \log [Ag^+][Cl^-]$$

$[Ag^+][Cl^-]$ = producto de solubilidad ($K$) del AgCl

$$= \text{antilog} \frac{-0.578}{0.0591}$$

$$= 3.0 \times 10^{-10}$$

**Ejemplo 1** Calcule el valor numérico de la constante de equilibrio de la reacción $2Fe^{++} + I_2 \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 2I^-$ (la cual, a concentraciones moderadas, se realiza sólo ligeramente de izquierda a derecha como está escrita).

*Solución*

$$\begin{array}{ll} (1) & I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^- \\ (2) & 2Fe^{3+} + 2e \rightleftharpoons 2Fe^{++} \\ \hline (1) - (2) & 2Fe^{++} + I_2 \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 2I^- \end{array}$$

$$\frac{[Fe^{3+}]^2[I^-]^2}{[Fe^{++}]^2[I_2]} = K \qquad \text{constante de acción de masa}$$

$$E_1 = E_2 \qquad \text{en el equilibrio}$$

$$+0.771 + \frac{0.0591}{2} \log \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{++}]^2} = +0.535 + \frac{0.0591}{2} \log \frac{[I_2]}{[I^-]^2}$$

$$\frac{0.0591}{2} \log \frac{[Fe^{3+}]^2[I^-]^2}{[Fe^{++}][I_2]} = -0.236$$

$$\frac{0.0591}{2} \log K = -0.236$$

$$K = 1.1 \times 10^{-8} \qquad \textit{Resp.}$$

## PROBLEMAS

(Véase la tabla 13 del Apéndice para los potenciales estándares necesarios. Las temperaturas son a 25° C.)

***6-1.** Calcule los potenciales de las siguientes semiceldas:

(*a*) $Hg^{++}(0.0010) + 2e \rightleftharpoons Hg(s)$

(*b*) $Co^{++}(0.24\ M) + 2e \rightleftharpoons Co(s)$

(*c*) $PbO_2(s) + 4H^+(0.010\ M) + 2e \rightleftharpoons Pb^{++}(0.050\ M) + 2H_2O$

(*d*) $O_2(2\ \text{atm}) + 2H^+(1.5\ M) + 2e \rightleftharpoons H_2O_2(0.0020\ M)$

***6-2.** Balancee la siguiente ecuación y exprésela como la diferencia entre dos reacciones de semicelda: $PbO_2(s) + Br^- + H^+ \longrightarrow Pb^{++} + Br_2 + H_2O$.

***6-3.** Escriba la ecuación que muestra la reacción neta indicada por cada uno de los siguientes pares de reacciones de semicelda. De los respectivos potenciales electródicos, demuestre en qué dirección debe ir cada reacción, suponiendo que las concentraciones de todos los iones es 1 $M$. (*a*) $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag(s)$, $Cu^{++} + 2e \rightleftharpoons Cu(s)$; (*b*) $O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$, $MnO_2(s) + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{++} + 2H_2O$.

***6-4.** Escriba las ecuaciones completas y balanceadas para las reacciones de semicelda indicadas en los cambios siguientes que se desarrollan en presencia de ácido:

(*a*) $\underline{Sb} \longrightarrow SbO^+$; (*b*) $HNO_2 \longrightarrow NO_3^-$; (*c*) $\underline{As} \longrightarrow HAsO_2$; (*d*) $BiO^+ \longrightarrow Bi_2O_4(s)$; (*e*) $Br \longrightarrow BrO_3^-$.

*6-5. Escriba las ecuaciones completas y balanceadas para las reacciones de semicelda indicadas por los cambios siguientes que se desarrollan en presencia de álcali: (*a*) $\underline{Zn} \longrightarrow ZnO_2^=$; (*b*) $HCHO \longrightarrow HCO_2^-$; (*c*) $HSnO_2^- \longrightarrow Sn(OH)_6^=$; (*d*) $\overline{PH_3} \longrightarrow \underline{P}$; (*e*) $\underline{Ag} \longrightarrow \underline{Ag_2O}$.

*6-6. (*a*) ¿Cuál es la fem de la siguiente celda concentrada?

$$Ag|Ag^+(0.40\ M)\|Ag^+(0.0010\ M)|Ag$$

(*b*) ¿En qué dirección es el flujo de electrones en el alambre que conecta los electrodos como está escrita?

*6-7. (*a*) ¿Cuál es la fem que puede obtenerse de la celda siguiente?

$$Zn|Zn^{++}(0.010\ M)\|Ag^+(0.30\ M)|Ag$$

(*b*) ¿En qué dirección es el flujo de electrones a través del alambre que conecta los electrodos? (*c*) Escriba una ecuación para la reacción en cada electrodo y para la reacción neta. (*d*) ¿Cuál tendría que ser la concentración inicial de $Ag^+$ para que no hubiese flujo de corriente?

*6-8. Calcule la fem que puede obtenerse de cada una de las reacciones siguientes. En cada caso, indique la dirección del flujo de electrones en el alambre que conecta los electrodos y escriba una ecuación para la reacción neta.

(*a*) $Cd|Cd^{++}(1.0\ M)\|Cu^{++}(1.0\ M)|Cu$

(*b*) $Hg|Hg^{++}(0.10\ M)\|Hg^{++}(0.0071\ M)|Hg$

(*c*) $$Pt\left|\begin{matrix}Fe^{++}(0.10\ M)\\Fe^{3+}(0.30\ M)\end{matrix}\right\|\left|\begin{matrix}Cr^{3+}(0.010\ M)\\Cr_2O_7^=(0.20\ M)\\H^+(1.0\ M)\end{matrix}\right|Pt$$

(*d*) $$Pt\left|\begin{matrix}Mn^{++}(0.10\ M)\\MnO_4^-(0.060\ M)\\H^+(0.20\ M)\end{matrix}\right\|\left|\begin{matrix}Sn^{++}(0.050\ M)\\Sn^{4+}(0.020\ M)\end{matrix}\right|Pt$$

(*e*) $$Ag|\underline{AgCl},\ Cl^-(1.0\ M)\left\|\begin{matrix}Fe^{++}(0.10\ M)\\Fe^{3+}(0.20\ M)\end{matrix}\right|Pt$$

*6-9. ¿Cuál debe ser el valor de $x$ para que la siguiente reacción esté en equilibrio?

$$\underline{Cu} + 2Ag^+(x\ M) \rightleftharpoons Cu^{++}(0.10\ M) + 2\underline{Ag}$$

*6-10. El potencial estándar entre el arsénico elemental y el ion arsenito ($AsO_2^-$) en solución alcalina es −0.68 volts. Calcule el potencial de este sistema cuando las concentraciones de iones arsenito y de iones hidroxilo son de 0.10 $M$ cada una.

*6-11. ¿Cuál sería la diferencia en volts entre los potenciales del yodato ($IO_3^-$) y peryodato($H_3IO_6^=$)en solución alcalina con respecto al potencial estándar, si las concentraciones de los iones yodato, peryodato e hidroxilo son de 0.20 $M$ cada una?

*6-12. Dadas las potencias estándares de las semiceldas $Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons \underline{Cr}$ (−0.74); $Cr^{++} + 2e \rightleftharpoons \underline{Cr}$ (−0.86). Encuentre el potencial estándar de $Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{++}$.

*6-13. (*a*) De los potenciales del electrodo estándar $Hg_2^{++} + 2e \rightleftharpoons 2\underline{Hg}$ (+0.79) y $2Hg^{++} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{++}$ (+0.92), calcule la constante de equilibrio para la reacción

$\underline{Hg} + Hg^{++} \rightleftharpoons Hg_2^{++}$. (*b*) De $Hg^{++} + 2e \rightleftharpoons \underline{Hg}$ derive el potencial del electrodo extractor.

*6-14. Escriba las ecuaciones balanceadas para las siguientes reacciones de semiceldas indicadas, que se desarrollan en presencia de ácido $\underline{MnO_2}$—$Mn^{++}$ (+1.23); $MnO_4^-$—$MnO_4^=$ (+0.56); $MnO_4^=$—$\underline{MnO_2}$ (+2.26). A partir de los potenciales estándares indicados, encuentre el potencial estándar de $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{++} + 4H_2O$.

*6-15. Escriba las ecuaciones balanceadas para las reacciones de semicelda (en presencia de ácido) entre los siguientes pares de sustancias y a partir de los correspondientes valores dados de $E^0$ calcule el potencial estándar del último par: HClO—$\frac{1}{2}Cl_2$ (+1.62); $ClO_3^-$—$HClO_2$ (+1.21); $HClO_2$—HClO (+1.63); $ClO_3^-$—$\frac{1}{2}Cl_2$.

*6-16. Dadas las siguientes reacciones electródicas y los correspondientes potenciales estándares: $PbCl_2(s) + 2e \rightleftharpoons Pb(s) + 2Cl^-$ (−0.27); $Pb^{++} + 2e \rightleftharpoons Pb(s)$ (−0.13). Calcule el producto de solubilidad del $PbCl_2$.

*6-17. Cuando se agrega exceso de Zn metálico a una solución 0.010 *M* en $Ag^+$, ¿cuál es la concentración teórica de $Ag^+$ después que se alcanza el equilibrio? La reacción está prácticamente completa como sigue: $\underline{Zn} + 2Ag^+ \longrightarrow Zn^{++} + 2\underline{Ag}$.

*6-18. Volúmenes iguales de una solución 0.10 *M* en $Fe^{++}$ y una solución 0.30 *M* en $Ce^{4+}$ se mezclan. La reacción está prácticamente completa ($Fe^{++} + Ce^{4+} \longrightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$). Después que se alcanza el equilibrio, ¿cuál es la concentración resultante de $Fe^{++}$?

*6-19. Calcule la constante de equilibrio aproximada para cada una de las siguientes reacciones:

(*a*) $\underline{Zn} + Cu^{++} \rightleftharpoons Zn^{++} + \underline{Cu}$
(*b*) $Fe^{3+} + \underline{Ag} \rightleftharpoons Fe^{++} + Ag^+$
(*c*) $2Ce^{3+} + I_2 \rightleftharpoons 2Ce^{4+} + 2I^-$
(*d*) $6Fe^{++} + Cr_2O_7^= + 14H^+ \rightleftharpoons 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$
(*e*) $2Fe^{3+} + 2Br^- \rightleftharpoons 2Fe^{++} + Br_2$

6-20. Escriba ecuaciones completas y balanceadas para las reacciones de semicelda indicadas en los siguientes cambios que tienen lugar en solución ácida: (*a*) $\underline{P} \longrightarrow H_3PO_4$; (*b*) $\underline{MnO_2} \longrightarrow MnO_4^-$; (*c*) $U^{4+} \longrightarrow UO_2^{++}$; (*d*) $SbO^+ \longrightarrow \underline{Sb_2O_5}$; (*e*) $Cl_2 \longrightarrow HClO_2$; (*f*) $S_2O_3^= \longrightarrow H_2SO_3$.

6-21. Escriba ecuaciones completas y balanceadas para las reacciones de semicelda indicadas en los siguientes cambios que tienen lugar en solución alcalina: (*a*) $\underline{P} \longrightarrow PO_3^-$; (*b*) $Pb^{++} \longrightarrow \underline{PbO_2}$; (*c*) $SO_3^= \longrightarrow SO_4^=$; (*d*) $CrO_2^- \longrightarrow CrO_4^=$; (*e*) $N_2O_4 \longrightarrow NO_3^-$; (*f*) $\underline{Ag_2O} \longrightarrow \underline{AgO}$.

6-22. Calcule los potenciales de las siguientes semiceldas:

(*a*) $Ag^+(0.010\ M) + e \rightleftharpoons \underline{Ag}$
(*b*) $Co^{++}(0.063\ M) + 2e \rightleftharpoons \underline{Co}$
(*c*) $MnO_4^-(0.020\ M) + 8H^+(0.10\ M) + 5e \rightleftharpoons Mn^{++}(0.030\ M) + 4H_2O$
(*d*) $Cr_2O_7^=(0.020\ M) + 14H^+(0.030\ M) + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(0.010\ M) + 7H_2O$

6-23. Balancee las siguientes ecuaciones y exprese cada una como la diferencia de dos reacciones de semicelda: (*a*) $\underline{Fe} + H^+ \longrightarrow Fe^{++} + H_2$; (*b*) $Fe^{++} + MnO_4^- + H^+ \longrightarrow$

$Fe^{3+} + Mn^{++} + H_2O$; (*c*) $\underline{Fe} + NO_3^- + H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + NO + H_2O$; (*d*) $Cl_2 + H_2O \longrightarrow HOCl + H^+ + Cl^-$; (*e*) $\underline{PbS} + H_2O_2 \longrightarrow \underline{PbSO_4} + H_2O$.

**6-24.** Balancee las siguientes ecuaciones y exprese cada una como la diferencia de dos reacciones de semicelda: (*a*) $Fe^{++} + H_2O_2 + H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + H_2O$; (*b*) $MnO_4^- + H_2O_2 + H^+ \longrightarrow Mn^{++} + O_2 + H_2O$; (*c*) $Cr^{3+} + MnO_4^- + H_2O \longrightarrow Cr_2O_7^= + Mn^{++} + H^+$; (*d*) $I_2 + H_2O_2 \longrightarrow H^+ + IO_3^- + H_2O$; (*e*) $H_2SO_3 + H_2S \longrightarrow \underline{S} + H_2O$.

**6-25.** Escriba las siguientes como ecuaciones iónicas balanceadas y exprese cada una como la diferencia entre dos reacciones de semicelda: (*a*) $SnSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow Sn(SO_4)_2 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$; (*b*) $\underline{As} + HNO_3 + H_2O \longrightarrow H_3AsO_4 + NO$; (*c*) $Br_2 + NH_4OH \longrightarrow NH_4Br + N_2 + H_2O$; (*d*) $KI + KIO_3 + HCl \longrightarrow I_2 + H_2O + KCl$.

**6-26.** Escriba una ecuación que muestre la reacción neta indicada por cada uno de los siguientes pares de reacciones de semicelda. Demuestre, a partir de los respectivos potenciales del electrodo, en qué dirección se desarrollará cada reacción, suponiendo que todas las concentraciones iónicas son de 1 *M*. (*a*) $Hg^{++} + 2e \rightleftharpoons Hg(s)$, $Zn^{++} + 2e \rightleftharpoons Zn(s)$; (*b*) $O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$, $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{++}$; (*c*) $PbO_2(s) + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{++} + 2H_2O$, $Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$; (*d*) $Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$, $Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$.

**6-27.** Resuelva el problema anterior con respecto a las siguientes reacciones de semicelda: (*a*) $Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{++}$, $I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$; (*b*) $Cr_2O_7^= + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$, $Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$; (*c*) $MnO_2(s) + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{++} + 2H_2O$, $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{++}$; (*d*) $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag(s)$, $NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O$.

**6-28.** Las siguientes reacciones tienen lugar a concentraciones ordinarias como sigue:

$$V^{++} + TiO^{++} + 2H^+ \longrightarrow V^{3+} + Ti^{3+} + H_2O$$
$$\underline{Bi} + 3Fe^{3+} + H_2O \longrightarrow BiO^+ + 3Fe^{++} + 2H^+$$
$$\underline{Zn} + 2Cr^{3+} \longrightarrow Zn^{++} + 2Cr^{++}$$
$$6Br^- + Cr_2O_7^= + 14H^+ \longrightarrow 3Br_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
$$3Ti^{3+} + BiO^+ + 2H_2O \longrightarrow 3TiO^{++} + \underline{Bi} + 4H^+$$
$$2Fe^{++} + NO_3^- + 3H^+ \longrightarrow 2Fe^{3+} + HNO_2 + H_2O$$
$$\underline{Mg} + Zn^{++} \longrightarrow Mg^{++} + \underline{Zn}$$
$$Cr^{++} + V^{3+} \longrightarrow Cr^{3+} + V^{++}$$
$$HNO_2 + Br_2 + H_2O \longrightarrow NO_3^- + 2Br^- + 3H^+$$

Convierta cada una de estas reacciones en dos reacciones de semicelda, colocando la forma reducida a la derecha y la forma oxidada y los electrones a la izquierda. Reacomode las reacciones de semicelda en forma tabular, de tal manera que el agente oxidante más fuerte quede arriba a la izquierda y el agente reductor más fuerte quede al fondo, a la derecha. A partir de la tabulación deduzca cuál de las siguientes no reaccionan a concentraciones ordinarias y escriba las ecuaciones iónicas balanceadas para aquellas que sí reaccionan: (*a*) $Zn^{++} + V^{++}$; (*b*) $Fe^{++} + TiO^{++}$; (*c*) $Cr^{++} + NO_3^- + H^+$; (*d*) $\underline{Bi} + Br_2$; (*e*) $Cr_2O_7^= + TiO^{++} + H^+$.

**6-29.** ¿Cuál de las siguientes reacciones tendría lugar, como se indica, cuando las concentraciones iónicas son 1 *M*? (*a*) $2Cl^- + I_2 \longrightarrow Cl_2 + 2I^-$; (*b*) $2Fe(CN)_6^{3-} + H_2O_2 \longrightarrow 2Fe(CN)_6^{4-} + O_2 + 2H^+$; (*c*) $2Fe^{++} + \underline{PbO_2} + 4H^+ \longrightarrow 2Fe^{3+} + Pb^{++} + 2H_2O$; (*d*) $2\underline{Bi} + 2H^+ + 2H_2O \longrightarrow 2BiO^+ + 3H_2$; (*e*) $10Cr^{3+} + 6MnO_4^- + 11H_2O \longrightarrow 5Cr_2O_7^= + 6Mn^{++} + 22H^+$.

**6-30.** El potencial estándar entre el renio elemental y el ion perrenato ($ReO_4^-$) en solución alcalina es —0.81 volts. Calcule el potencial de este sistema cuando las concentraciones de iones perrenato e hidroxilo son 0.10 *M* cada una.

**6-31.** ¿Cuál será la diferencia en volts del potencial entre el hipoyodito ($IO^-$) y el yodato ($IO_3^-$) en solución alcalina con respecto al potencial estándar si las concentraciones de los iones hipoyodito, yodato e hidroxilo son 0.30 *M* cada una?

**6-32.** Calcule la fem de cada una de las siguientes celdas. Indique en cada caso la dirección del paso de electrones en el alambre que conecta los electrodos y escriba una ecuación para la reacción neta.

(*a*) $Ag\,|\,Ag^+(1.0\ M)\,\|\,Cd^{++}(1.0\ M)\,|\,Cd$

(*b*) $Cu\,|\,Cu^{++}(0.010\ M)\,\|\,Cu^{++}(0.090\ M)\,|\,Cu$

(*c*) $Pt\,\left|\begin{matrix}Cr^{3+}(0.050\ M)\\ Cr_2O_7^{=}(0.10\ M)\\ H^+(2.0\ M)\end{matrix}\right\|\left.\begin{matrix}Fe^{++}(0.090\ M)\\ Fe^{3+}(0.015\ M)\end{matrix}\right|\,Pt$

(*d*) $Pt\,\left|\begin{matrix}Sn^{++}(0.020\ M)\\ Sn^{4+}(0.080\ M)\end{matrix}\right\|\left.\begin{matrix}Mn^{++}(0.050\ M)\\ MnO_4^-(0.10\ M)\\ H^+(0.40\ M)\end{matrix}\right|\,Pt$

(*e*) $Pt\,\left|\begin{matrix}Fe^{++}(0.25\ M)\\ Fe^{3+}(0.050\ M)\end{matrix}\right\|\underline{AgCl},\ Cl^-(0.10\ M)\,|\,Ag$

**6-33.** Dadas las siguientes reacciones hipotéticas de semicelda y sus correspondientes potenciales estándares: $AO^{++} + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons A^{++} + H_2O$ ($E_1^0 = B$); $AO_4^- + 6H^+ + 3e \rightleftharpoons AO^{++} + 3H_2O$ ($E_2^0 = C$). Exprese en función de *B* y *C* el potencial estándar de $AO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons A^{++} + 4H_2O$.

**6-34.** Escriba las ecuaciones balanceadas para las reacciones de semicelda (en presencia de ácido) entre los siguientes pares de sustancias y calcule el potencial estándar de la última

$NO_3^-$—$HNO_2$ ($E^0 = +0.94$); $N_2O_4$—$HNO_2$ ($E^0 = +1.07$); $NO_3^-$—$N_2O_4$

**6-35.** Escriba las ecuaciones balanceadas para las siguientes reacciones de semicelda que pertenecen al elemento renio: $\underline{Re}$—$ReO_4^-$; $\underline{ReO_2}$—$ReO_4^-$; $\underline{Re}$—$\underline{ReO_2}$. Los potenciales estándares para las dos primeras de éstas son +0.365 y +0.510 volts, respectivamente. Encuentre el potencial estándar de la tercera reacción.

**6-36.** El producto de solubilidad del $PbI_2$ es $1.0 \times 10^{-8}$. A partir de este valor y de los datos necesarios dados en la tabla de potencialidades del Apéndice, calcule el potencial estándar de la reacción de semicelda $\underline{Pb} + 2I^- = \underline{PbI_2} + 2e$.

**6-37.** ¿Cuál debe ser el valor de *x* para que la siguiente reacción esté en equilibrio: $\underline{Zn} + 2Ag^+(x\ M) \rightleftharpoons Zn^{++}(1.0 \times 10^{-3}\ M) + \underline{2Ag}$?

**6-38.** Cuando se agrega Al metálico en exceso a una solución 0.10 *M* en $Cu^{++}$, ¿cuál es la concentración teórica de $Cu^{++}$ después que se alcanza el equilibrio? La reacción está prácticamente completa como sigue: $2\underline{Al} + 3Cu^{++} \longrightarrow 2Al^{3+} + 3\underline{Cu}$.

**6-39.** Se mezclan volúmenes iguales de una solución 0.40 *M* en $Fe^{++}$ y una solución 0.10 *M* en $Ce^{4+}$. Después que la reacción está prácticamente completa ($Fe^{++} + Ce^{4+} \longrightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$) y se ha logrado el equilibrio, ¿cuál es la concentración resultante de $Ce^{4+}$?

6-40. Calcule la constante de equilibrio para cada una de las reacciones siguientes:

(*a*) $Cu^{++} + 2\underline{Ag} \rightleftharpoons \underline{Cu} + 2Ag^{+}$

(*b*) $3Cu^{++} + 2\underline{Al} \rightleftharpoons 3\underline{Cu} + 2Al^{3+}$

(*c*) $Fe^{++} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}$

(*d*) $2Br^{-} + I_2 \rightleftharpoons Br_2 + 2I^{-}$

(*e*) $10I^{-} + 2MnO_4^{-} + 16H^{+} \rightleftharpoons 5I_2 + 2Mn^{++} + 8H_2O$

# SEGUNDA PARTE

## Análisis Gravimétrico

# Balance Químico

## 7-1 Sensibilidad del balance químico

La determinación del peso de un cuerpo es una medición fundamental de la Química Analítica y se hace con una balanza de brazos iguales con un alto grado de precisión. Una balanza de brazos iguales consiste esencialmente en una viga rígida soportada horizontalmente en su centro sobre un filo de navaja y construida de tal manera que el centro de gravedad de la parte oscilante se encuentra abajo del punto de soporte.

La *sensibilidad* de una balanza es la tangente del ángulo $\alpha$ a través del cual la posición de equilibrio de la viga (o indicador) se desplaza con un pequeño exceso de carga $w$ sobre el platillo de la balanza:

$$\text{Sensibilidad} = \frac{\tan \alpha}{w}$$

Con un pequeño exceso de carga (usualmente 1 mg), el ángulo es tan pequeño que para propósitos prácticos la sensibilidad puede definirse como el número de divisiones de la escala mediante los cuales la posición de equilibrio del indicador de la balanza se desplaza por un exceso de carga de 1 mg.

La sensibilidad varía directamente con la longitud $l$ del brazo, inversamente con el peso $W$ de la viga e inversamente con la distancia $d$ entre el centro de gravedad de la parte oscilante y el punto de apoyo, esto es:

$$\frac{\tan \alpha}{w} = \frac{l}{Wd}$$

La sensibilidad de una balanza disminuye un poco con el aumento en la carga.

## 7-2 Métodos de pesada

La mayoría de las balanzas analíticas modernas están provistas con un dispositivo amortiguador magnético que reduce las oscilaciones de la

viga y permite que el indicador llegue a inmovilizarse rápidamente en el punto cero de la escala. A menudo, tal balanza también está provista con una viga ranurada sobre la cual puede colocarse un jinete cilíndrico, para dar la lectura al 0.1 g más próximo. Una cadena de oro se suspende de la viga y su extremo está sujeto a un dispositivo deslizante, que se mueve a lo largo de una escalera graduada, la cual sirve para ampliar la lectura al 0.1 mg más próximo.

En algunos laboratorios de enseñanza aún se utilizan balanzas sin amortiguador que usan pesas de 50 g hasta 10 mg en valor y que tienen vigas graduadas con un jinete de alambre. Su operación es relativamente lenta, pero con pesas de alta calidad a menudo son más exactas que las balanzas de tipo más elaborado.

En la mayoría del trabajo analítico con una balanza sin amortiguador es suficientemente exacto efectuar las pesadas por el *método de oscilaciones cortas*. Se permite que la aguja de la balanza oscile una o dos divisiones a la izquierda o a la derecha del cero de la escala y se toma la lectura de las pesadas cuando las posiciones extremas de la aguja a la derecha y a la izquierda del cero son iguales. Por supuesto, la balanza se ha ajustado previamente de tal manera que, sin carga en los platillos, las posiciones extremas de la aguja tienen la misma amplitud.

Algunos analistas prefieren el método de las *oscilaciones bajas*. Primero se determina la posición de equilibrio de la aguja dejando oscilar la viga de la balanza vacía, de manera que la aguja pase en más de 6 u 8 divisiones de la escala. Se registran las posiciones extremas de la aguja en un número impar de oscilaciones consecutivas; por ejemplo, se toman tres lecturas a la derecha del cero de la escala y se toman dos lecturas a la izquierda del cero. Se promedian los dos grupos de lecturas y la posición de equilibrio de la aguja se toma como media algebraica de los dos valores. Entonces, el peso de un objeto puede determinarse colocándolo en el platillo de la izquierda y (1) ajustando las pesas y el jinete a las pesas y la cadena de manera que la posición de equilibrio sea la misma que la que se obtuvo con la balanza vacía, o (2) calculando el peso a partir de la sensibilidad de la balanza y la posición de equilibrio correspondiente a una pesada aproximada del objeto. Por ejemplo, supóngase que la posición de equilibrio de la aguja con carga cero es de +0.4 siguiendo el procedimiento mencionado. Supóngase que, cuando un objeto se equilibra con 20.1260 g, se encuentra que la posición de equilibrio es de +1.6 y la sensibilidad de la balanza bajo una carga de 20 g es 4.0 (es decir, un incremento de 1 mg desplaza la posición de equilibrio en 4.0 divisiones de la escala); entonces el desplazamiento necesario de 1.2 divisiones a la izquierda para poner la posición de equilibrio en +0.4 se realiza incrementando el peso en el lado derecho de la balanza en 1.2/4.0 = 0.3 mg. El peso del objeto es, por tanto, 20.1263 g.

## 7-3 Conversión del peso en el aire a peso en el vacío

El principio de Arquímedes establece que cualquier sustancia sumergida en un fluido pesa menos en una cantidad igual que el peso del fluido desplazado. En consecuencia, una sustancia pesada del modo ordinario es empujada en una

mínima parte por el aire que la rodea y para determinaciones exactas, sobre todo las que se requieren en pesadas de objetos de gran volumen, debe hacerse una corrección por este efecto de empuje. Puesto que el método usual de pesada consiste en balancear la sustancia por pesarse con pesas estándares, el aire ambiente ejerce también un efecto de empuje sobre las pesas. Si el volumen ocupado por las pesas utilizadas es igual que el volumen ocupado por la sustancia, los efectos de empuje serán iguales y el peso de la sustancia en el vacío será el mismo que su peso en el aire. Si el volumen ocupado por la sustancia es mayor que el volumen ocupado por las pesas, la sustancia pesará más en el vacío que en el aire y si las pesas tienen el mayor volumen, la sustancia pesará menos en el vacío que en el aire. En cualquier caso, la diferencia entre el peso en el aire y el peso en el vacío será igual que la diferencia entre el peso del aire desplazado por la sustancia y el peso del aire desplazado por las pesas usadas. El peso en el vacío $W^0$ puede expresarse por la ecuación

$$W^0 = W + (V - V')a$$

donde $W$ = peso de la sustancia en el aire
$V$ = volumen ocupado por la sustancia
$V'$ = volumen ocupado por las pesas usadas
$a$ = peso de la unidad de volumen del aire

Aunque el valor de $a$ varía ligeramente con la temperatura y la presión barométrica, el valor aproximado de 0.0012 g para el peso de 1 ml de aire puede utilizarse excepto en los casos en que se requiere gran exactitud o donde las condiciones atmosféricas son totalmente anormales. Además puesto que se conocen el volumen ocupado por la sustancia y el volumen ocupado por las pesas normalmente, la fórmula queda mejor si se expresan los volúmenes en función de peso y densidad ($V = W/d$).

El valor que sigue al signo positivo en esta fórmula es pequeño comparado con el valor $W$ al cual se adiciona. Por tanto, los términos en el valor de corrección deben expresarse sólo hasta dos cifras significativas y los cálculos pueden hacerse con suficiente exactitud con una regla de cálculo. La fórmula simplificada puede escribirse así

$$W^0 = W + \left(\frac{W}{d} - \frac{W}{d'}\right)0.0012$$

donde $d$ es la densidad (en gramos por mililitro) de la sustancia pesada y $d'$ la densidad de las pesas usadas.

Las densidades de algunas sustancias comunes aparecen en la tabla 1.

**Ejemplo 1** Un crisol de platino pesa 25.6142 g en el aire, contra pesas analíticas de latón. ¿Cuál es su peso en el vacío?

*Solución*

Densidad del platino = 21.4 = $d$

Densidad de las pesas de latón = 8.0 = $d'$
Peso de 1 ml de aire = 0.0012 g = $a$

Sustituyendo en la fórmula de arriba,

$$W^0 = 25.6142 + \left(\frac{25.6142}{21.4} - \frac{25.6142}{8.0}\right)0.0012$$

$$= 25.6142 + \left(\frac{26}{21} - \frac{26}{8.0}\right)0.0012$$

$$= 25.6142 - 0.0024$$

$$= 25.6118 \text{ g} \qquad \textit{Resp.}$$

## 7-4 Calibración de las pesas

En un análisis químico cuantitativo ordinario, si se utiliza siempre el mismo juego de pesas, no importa si las masas de los pesos son exactamente las marcadas, ya que están en proporción *relativa* correcta. La masa de la pesa de 5 g debería ser exactamente la mitad de la pesa de 10 g y las otras también deberían estar en proporción. Para establecer esta relación y para determinar qué factores de corrección deben aplicarse a los pesos individuales de un juego determinado, las pesas deben calibrarse.

**Tabla 1 Densidades de algunas sustancias comunes** (En gramos por mililitro)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Aluminio | 2.7 | Mercurio | 13.6 |
| Latón | 8.4 | Níquel | 8.7 |
| (Pesas para balanza) | 8.0 | Platino | 21.4 |
| Cobre | 8.9 | Porcelana | 2.4 |
| Vidrio | 2.6 | Cuarzo | 2.7 |
| Oro | 19.3 | Plata | 10.5 |
| Plomo | 11.3 | Acero | 7.8 |

Hay varias formas de calibrar pesas. Una de las más simples es suponer temporalmente que una de las pesas más pequeñas, por ejemplo, la de 10 mg, es la correcta y determinar el valor de las otras pesas con respecto a ella. Para permitir la posibilidad de que la longitud de los brazos de la balanza fuese un poco diferente, deben hacerse pesadas por el *método de sustitución*, según el cual las pesas se comparan equilibrándolas por pares contra taras adecuadas.

La masa relativa de la otra pesa de 10 mg (que puede marcarse 10′) en el juego se determina comparándola con la de 10 mg; la masa relativa de la pesa de 20 mg se determina en forma similar equilibrándola con las pesas de 10 y de 10′ mg. Este proceso se continúa con todo el resto del juego de pesas, utilizando los valores combinados de las pequeñas para determinar los valores de las pesas mayores. De esta manera se obtienen valores similares a los listados en la segunda columna de la tabla 2. Debido al pequeño estándar tomado, normal-

**Tabla 2 Correcciones típicas de calibración**

| *Valor marcado de la pesa, en g* | *Valor verdadero, basado en un estándar de 0.010 g* | *Parte fraccionaria de un estándar de 10 g* | *Corrección necesaria, en mg* |
|---|---|---|---|
| 0.010 estándar inicial | 0.0100 | 0.0101 | −0.1 |
| 0.010 | 0.0101 | 0.0101 | 0 |
| 0.020 | 0.0199 | 0.0202 | −0.3 |
| 0.050 | 0.0506 | 0.0506 | 0 |
| 0.100 | 0.1012 | 0.1011 | +0.1 |
| 0.100 | 0.1014 | 0.1015 | −0.1 |
| 0.200 | 0.2023 | 0.2023 | 0 |
| 0.500 | 0.5056 | 0.5056 | 0 |
| 1 | 1.0110 | 1.0113 | −0.3 |
| 2 | 2.0225 | 2.0226 | −0.1 |
| 2 | 2.0228 | 2.0226 | +0.2 |
| 5 | 5.0562 | 5.0564 | −0.2 |
| 10 estándar final | 10.1128 | 10.1128 | 0 |
| 10′ | 10.1130 | 10.1128 | +0.2 |
| 20 | 20.2262 | 20.2256 | +0.6 |
| 50 | 50.5635 | 50.5640 | −0.5 |

mente se encontrará que las pesas mayores tienen factores de corrección mayores. Por tanto, es conveniente convertir los valores en un estándar mayor, por ejemplo, una de las pesas de 10 g del juego (o una pesa auxiliar de 10 g de un juego verificado por la Bureau of Standards (Oficina de Normas), que se ha incluido en la serie de pesadas de la tabla). En el caso citado en la tabla, el nuevo estándar de 10 g tiene un valor de 10.1128 (con respecto al estándar pequeño original). La pesa de 5 g debería tener un valor exactamente igual que la mitad de éste, es decir, 5.0564 g. En realidad su valor es de 5.0562 g; por tanto, es más ligero en 0.0002 g. En consecuencia, deben *sustraerse* 0.2 mg de una pesada en la cual se utilice su valor marcado.

Cuando se hace una pesada, en vez de aplicar correcciones para cada pesa que se usa, es menos tedioso construir una tabla que muestre las correcciones acumulativas. De este modo, la corrección total se encuentra sumando los valores marcados de las pesas en el platillo. En este caso es necesario adoptar convencionalmente el uso del menor número de pesas posible, utilizar una pesa no denominada con el signo (′) (por ejemplo, 0.100 g) en vez de una denominada con el signo (′) (por ejemplo, 0.100′ g) y en esa forma construir la tabla. En la tabla 2 un peso total de 0.18 g tendría una corrección neta de −0.3 mg, que es la suma algebraica de las correcciones individuales de las pesas que tienen valores marcados de 100, 50, 20 y 10 mg (es decir, $+0.1 + 0.0 - 0.3 - 0.1 = -0.3$).

## PROBLEMAS

*7-1. Un crisol de aproximadamente 10 g se está pesando. La aguja de la balanza vacía tiene una posición de equilibrio en +0.2 de la escala y se sabe que la sensibilidad de la balanza bajo una cargada de 10 g es de 3.6 divisiones. Con el jinete en 4.8 (mg) sobre la viga, se encuentra que el punto de equilibrio de la balanza está en +2.7 en la escala. ¿A qué punto sobre la viga debe moverse el jinete para hacer correctamente la lectura final?

*7-2. Cuando la aguja de una balanza sin amortiguación (que tiene una carga de 10 g en cada platillo) se pone en movimiento, oscila en la escala como sigue: +7.6 a la derecha, −6.4 a la izquierda, +7.0 a la derecha, −5.8 a la izquierda, +6.2 a la derecha. Con una pesa adicional de 1 mg en el platillo de la derecha, la aguja oscila como sigue: +1.0 a la derecha, −8.2 a la izquierda, +0.4 a la derecha, −7.6 a la izquierda, −0.3 a la derecha. ¿Cuál es la sensibilidad (en divisiones de la escala) de la balanza con la carga de 10 g?

*7-3. La balanza del problema 7-2 se utiliza para pesar un crisol, pero primero se ajusta de manera que la posición de equilibrio de la aguja esté en cero cuando la balanza está vacía. Con el crisol en el platillo de la izquierda, con pesas que hacen un total de 10.12 g en el de la derecha y con el jinete en 3.0 mg a la derecha de la viga, se encuentra que la posición de equilibrio de la aguja está en −1.7 en la división de la escala. ¿Cuál es el peso del crisol al 0.1 mg más cercano?

*7-4. Encuentre el peso en el vacío de una pieza de oro que pesa 35.0000 g en aire con pesas de latón.

*7-5. Una sustancia que pesa 12.3456 g en el aire tiene un volumen de 2 ml y una densidad igual que tres veces la de las pesas usadas. ¿Cuánto pesa en el vacío?

*7-6. Un crisol de cuarzo que pesa 16.0053 g en el vacío, ¿cuánto pesaría en el aire con pesas de latón?

*7-7. Una muestra de latón pesa 12.8150 g en el aire con pesas de platino. ¿Cuál es su peso en el vacío?

*7-8. (*a*) Si una pieza de oro en el vacío pesa 35 veces de lo que pesa una pesa de latón de 1 g en el vacío, ¿cuál sería el peso de la pesa de latón en el aire, con pesas de oro? (*b*) ¿Cuánto pesarían la pieza de oro en el aire, con pesas de latón?

*7-9. Al calibrar un juego de pesas, la de 10 mg se toma momentáneamente como estándar. Según esta base, se encuentra que la pesa de 2 g es de 2.0169 g y una de 10 g (de acuerdo con la Oficina de Normas, está correcta dentro de 0.05 mg), es de 10.0856 g. ¿Qué corrección debe hacerse a la pesa de 2 g en cualquier pesada en la cual se tome el valor marcado como su peso verdadero?

7-10. Una pesa de 1 mg sobre el platillo derecho de cierta balanza desplaza la posición de equilibrio de la aguja en 6.0 mm. La aguja tiene 24.6 cm de longitud. (*a*) ¿Cuál es la tangente del ángulo a través del cual la aguja se ha desplazado? (*b*) Si la viga pesa 32.0 g y mide 16.0 cm de longitud, ¿cuál es la distancia entre el filo de navaja central y el centro de gravedad de las partes en movimiento?

7-11. Cuando la aguja de una balanza sin amortiguador (que tiene una carga de 20 g en cada platillo) se pone en movimiento, oscila en la escala como sigue: +6.2 a la derecha, −6.1 a la izquierda, +5.7 a la derecha, −5.5 a la izquierda, +5.3 a la derecha. Con una

pesa adicional de 1 mg sobre el platillo de la derecha, la aguja oscila como sigue: +3.1 a la derecha, −9.2 a la izquierda, +2.6 a la derecha, −8.7 a la izquierda, +2.2 a la derecha. ¿Cuál es la sensibilidad (en divisiones de la escala) de la balanza bajo una carga de 20 g?

**7-12.** La balanza mencionada en el problema anterior se ajusta de tal manera, que la posición de equilibrio de la aguja con la balanza vacía sea cero y se utiliza para pesar un crisol. Con el crisol en el platillo de la izquierda, pesas por 19.87 g en el platillo de la derecha y el jinete en 8.0 mg en el lado derecho de la viga, la posición de equilibrio de la aguja está en la división +1.2 de la escala. ¿Cuál es el peso del crisol al 0.1 mg más cercano?

**7-13.** (*a*) ¿Cuál sería el peso de una pieza de oro en el vacío, si en el aire y con pesas de latón pesa 14.2963 g? (*b*) En el vacío un plato de cuarzo pesa 22.9632 g. Calcule su peso en el aire, con pesas de latón.

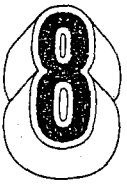
**7-14.** Para determinar el peso atómico de un producto que tiene una densidad de 6.32, se pesa en el aire con pesas de oro. ¿Qué porcentaje de error se tendría al no poder convertir este peso (10.0583 g) en el peso en el vacío?

**7-15.** Encuentre los pesos en el vacío de dos crisoles, uno de oro y el otro de aluminio, que pesan 15.0000 g cada uno en el aire, con pesas de latón. ¿Cuál sería el peso del crisol de oro en el aire con pesas de aluminio?

**7-16.** (*a*) ¿Cuál es la densidad de un sólido que pesa, más o menos, 20 g en el aire, con pesas de latón y cuyo peso se incrementa exactamente en 0.01% en el vacío? (*b*) ¿Cuál es la densidad de una sustancia similar cuyo peso disminuye 0.01% en el vacío?

**7-17.** De los valores de corrección dadas en la tabla 2, elabore una tabla de correcciones acumulativas para pesadas que van de 0.01 a 0.99 g y otra tabla de correcciones acumulativas para pesadas que vayan de 1 a 99 g. (*Sugerencia:* Para ahorrar espacio, utilice una tabulación similar a la que se aplica en tablas de logaritmos.)

**7-18.** (*a*) Suponiendo que la pesa de 20 g de un juego tiene un valor de 20.2364 g en relación con la pesa de 10 mg usada como estándar, ¿cuál será el valor de una pesa de 500 mg para tener una corrección de cero, si la pesa de 20 g se toma como estándar final y se supone que es de 20.000 g? (*b*) Si la pesa de 500 mg tiene realmente un valor de 0.5063 sobre la base de un estándar menor, ¿qué corrección debe hacerse a esta pesa en cualquier pesada en la cual se tome el valor marcado como peso verdadero?



# Cálculos de Análisis Gravimétricos

## 8-1 Ley de las proporciones definidas aplicada a los cálculos de análisis gravimétricos

El análisis gravimétrico está basado en la ley de las proporciones definidas, que establece que, en cualquier compuesto puro, las proporciones en peso de los elementos constituyentes siempre son las mismas, y en la ley de la consistencia de la composición, que establece que las masas de los elementos que toman parte en un cambio químico muestran una relación definida e invariable entre sí. El análisis gravimétrico consiste en determinar la cantidad proporcionada de un elemento, radical o compuesto presente en una muestra, eliminando todas las sustancias que interfieren y convirtiendo el constituyente o componente deseado en un compuesto de composición definida, que sea susceptible de pesarse. Una vez determinado el peso de este compuesto aislado, puede calcularse el peso del componente deseado presente en la muestra. (Véase también el capítulo 3.)

**Ejemplo 1** Una muestra de cloruro de sodio impuro se disuelve en agua y el cloro se precipita con nitrato de plata ($Cl^- + Ag^+ \longrightarrow \underline{AgCl}$) produciendo 1.000 g de cloruro de plata. ¿Cuál es el peso del cloro en la muestra original?

*Solución* Puesto que el cloruro de plata contiene plata y cloro en relación respectiva con sus pesos atómicos, o sea, en relación 107.87:35.45, en cada 143.32 (107.87 + 35.45) g de cloruro de plata hay 35.45 g de cloro. En 1.000 g de cloruro de plata hay

$$1.000 \times \frac{\text{Cl}}{\text{AgCl}} = 1.000 \times \frac{35.45}{143.32} = 0.2474 \text{ g Cl} \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 2** El hierro en una muestra de $FeCO_3$ que contiene impurezas inertes se convierte por medio de solución, oxidación, precipitación e ignición, en $Fe_2O_3$, con un peso de 1.0000 g. ¿Cuál es el peso del hierro expresado como $FeCO_3$, Fe y FeO en la muestra original?

*Solución* Las reacciones pueden expresarse con las siguientes ecuaciones:

$$\underline{FeCO_3} + 2H^+ \longrightarrow Fe^{++} + CO_2 + H_2O$$
$$Fe^{++} + \tfrac{1}{2}Br_2 \longrightarrow Fe^{3+} + Br^-$$
$$Fe^{3+} + 3NH_4OH \longrightarrow \underline{Fe(OH)_3} + 3NH^+$$
$$2\underline{Fe(OH)_3} \longrightarrow \underline{Fe_2O_3} + 3H_2O$$

pero para propósitos de cálculo, todos los pasos intermedios pueden omitirse y el cambio fundamental expresarse con la ecuación hipotética

$$2\underline{FeCO_3} + O \longrightarrow \underline{Fe_2O_3} + 2CO_2$$

En general, no es necesario determinar los pesos de los productos intermedios en una reacción que se desarrolla en pasos y para propósitos de cálculo, solamente las sustancias iniciales y finales necesitan considerarse.

Puesto que 2 moles (231.72 g) de $FeCO_3$ producirán 1 mol (159.70 g) de $Fe_2O_3$, 1.0000 g de $Fe_2O_3$ se obtendrán de

$$1.0000 \times \frac{2FeCO_3}{Fe_2O_3} = 1.0000 \times \frac{231.70}{159.69} = 1.4510 \text{ g } FeCO_3$$

Como cada mol de $FeCO_2$ contiene 1 peso atómico gramo (55.85 g) de Fe y representa el equivalente de 1 mol (71.85 g) de FeO($FeCO_3 \longrightarrow FeO + CO_2$), los pesos correspondientes de Fe y FeO serían

$$1.0000 \times \frac{2Fe}{Fe_2O_3} = 1.0000 \times \frac{2 \times 55.85}{159.69} = 0.6994 \text{ g Fe} \qquad \textit{Resp.}$$

$$1.0000 \times \frac{2FeO}{Fe_2O_3} = 1.0000 \times \frac{2 \times 71.85}{159.69} = 0.8998 \text{ g FeO} \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 3** ¿Qué peso de $Fe_3O_4$ producirán 0.5430 g de $Fe_2O_3$?

*Solución* En cualquier forma que se escriban ecuaciones para representar la conversión del $Fe_3O_4$ en $Fe_2O_3$, se encontrará que de cada 2 moles de $Fe_3O_4$ se obtienen 3 moles de $Fe_2O_3$ y la ecuación hipotética puede escribirse

$$2\underline{Fe_3O_4} + O \longrightarrow 3\underline{Fe_2O_3}$$

Por lo tanto,

$$0.5430 \times \frac{2Fe_3O_4}{3Fe_2O_3} = 0.5430 \times \frac{463.1}{479.1} = 0.5249 \text{ g } Fe_3O_4 \qquad \textit{Resp.}$$

## 8-2 Factores gravimétricos

Un factor gravimétrico (o *factor químico*) puede definirse como el peso de una sustancia deseada equivalente al peso unitario de una sustancia dada; así, en los tres ejemplos anteriores, los números obtenidos por las relaciones $Cl:AgCl$, $2FeCO_3:Fe_2O_3$, $2Fe:Fe_2O_3$, $2FeO:Fe_2O_3$, y $2Fe_3O_4:3Fe_2O_3$ son factores

gravimétricos, puesto que representan los pesos respectivos de Cl, $FeCO_3$, Fe, FeO y $Fe_3O_4$, equivalentes a la unidad de peso de AgCl o de $Fe_2O_3$, según el caso.

Se dice que el peso de una sustancia es *equivalente* al de otra sustancia, cuando las dos entran mutuamente en reacción directa o indirecta y en proporción respectiva exacta con esos dos pesos. En el ejemplo citado arriba, 231.70 g de $FeCO_3$ producen 159.69 g de $Fe_2O_3$, por lo tanto, 231.70 g de $FeCO_3$ son equivalentes a 159.69 g de $Fe_2O_3$. Los pesos equivalentes de elementos y compuestos pueden expresarse por medio de proporciones mutuas como en el caso mencionado, o pueden referirse a un estándar común, para cuyo propósito se toma normalmente el peso atómico de hidrógeno (1.008). (Véase la sección 4-7.)

Nótese que, al expresar un factor gravimétrico, el peso atómico o molecular de la sustancia *buscada* se coloca en el numerador, el peso atómico o molecular de la sustancia *pesada* se coloca en el denominador y los coeficientes se ajustan *de acuerdo con las reacciones incluidas*. Cuando el elemento principal o radical deseado está presente tanto en el numerador como en el denominador, normalmente el número de pesos atómicos de este elemento o radical será el mismo tanto en el numerador como en el denominador, aunque hay casos en que no sucede así. Por ejemplo, en la reacción

$$2CuCl \longrightarrow CuCl_2 + Cu$$

el peso de cobre libre liberado de 1 g de cloruro cuproso es $1.000 \times (Cu/2CuCl) = 0.3209$ g, y 0.3209 es el factor gravimétrico en este caso.

En la determinación del bromo por precipitación como bromuro de plata y en la conversión a cloruro de plata con una corriente de cloro, se demuestra que el elemento principal no siempre se encuentra en el numerador ni en el denominador.

$$2AgBr + Cl_2 \longrightarrow 2AgCl + Br_2$$

Aquí, el peso del bromo representado por 1 g de cloruro de plata es

$$\frac{Br_2}{2AgCl} = \frac{2 \times 79.91}{2 \times 143.32} = 0.5576 \text{ g}$$

## 8-3 Cálculo de porcentajes

Puesto que el factor gravimétrico representa el peso del elemento o compuesto deseado equivalente a un peso unitario del elemento o compuesto pesado, puede calcularse el peso del primero a partir de cualquier peso del último. El porcentaje de esa sustancia presente en la muestra puede encontrarse dividiendo entre el peso de la muestra y multiplicando por 100.

**Ejemplo 1** Si 2.000 g de cloruro de sodio impuro se disuelven en agua y 4.6280 g de cloruro de plata se precipitan con un exceso de nitrato de plata, ¿cuál es el porcentaje de cloro en la muestra?

*Solución* El factor gravimétrico del Cl en el AgCl es 0.2474, lo cual indica que 1.000 g de AgCl contiene 0.2474 g de Cl. En 4.6280 g de AgCl hay, por tanto,

$4.6280 \times 0.2474 = 1.145$ g de Cl. Puesto que esta cantidad representa el cloro presente en 2.000 g del material, el porcentaje en peso del cloro debe ser

$$\frac{1.145}{2.000} \times 100 = 57.25\% \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 2** Una muestra de 0.5000 g de magnetita impura ($Fe_3O_4$) se convierte por medio de reacciones químicas en $Fe_2O_3$, que pesa 0.4110 g. ¿Cuál es el porcentaje de $Fe_3O_4$ en la magnetita?

*Solución* El factor gravimétrico en este caso es $2Fe_3O_4/3Fe_2O_3 = 0.9666$, que representa el peso de $Fe_3O_4$ equivalente a 1.000 g de $Fe_2O_3$. El peso de $Fe_3O_4$ equivalente a 0.4110 g de $Fe_2O_3$ debe ser $0.4110 \times 0.9666 = 0.3973$ g, y el porcentaje de $Fe_3O_4$ en la muestra debe ser

$$\frac{0.3973}{0.5000} \times 100 = 79.46\% \qquad \textit{Resp.}$$

## PROBLEMAS

*8-1. Calcule los factores gravimétricos para convertir (*a*) $BaSO_4$ en Ba, (*b*) $Nb_2O_5$ en Nb, (*c*) $Mg_2P_2O_7$ en MgO, (*d*) $KClO_4$ en $K_2O$, (*e*) $Fe_3O_4$ en $Fe_2O_3$.

*8-2. Calcule los factores gravimétricos de lo siguiente:

| | *Pesado* | *Buscado* |
|---|---|---|
| (*a*) | $(NH_4)_2PtCl_6$ | $NH_3$ |
| (*b*) | $MoS_3$ | $MoO_3$ |
| (*c*) | $U_3O_8$ | U |
| (*d*) | $B_2O_3$ | $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ |
| (*e*) | $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ | $P_2O_5$ |

*8-3. ¿Cuál es el peso del S en 5.672 g de $BaSO_4$?

*8-4. ¿Cuántos gramos de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ son equivalentes al Na en el NaCl requeridos para precipitar AgCl de 2.000 g de $AgNO_3$?

*8-5. Una muestra de sulfato de amonio ferroso que contiene material inerte pesa 0.5013 g y produce 0.0968 g de $Fe_2O_3$. ¿Cuál es el porcentaje de $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ en la muestra?

*8-6. Una muestra de piedra caliza que pesa 1.2456 g produce 0.0228 g de $Fe_2O_3$, 1.3101 g de $CaSO_4$ y 0.0551 g de $Mg_2P_2O_7$. Encuentre el porcentaje de (*a*) Fe, (*b*) CaO, (*c*) MgO en la piedra caliza. (*d*) ¿Qué peso de $CO_2$ podría estar en combinación con el CaO?

*8-7. ¿Qué peso de pirita que contenga 36.40% de S debe tomarse para analizar y precipitar 1.0206 g de $BaSO_4$?

*8-8. (*a*) ¿Cuál es la composición porcentual de un latón que contiene sólo Cu, Pb y Zn, si una muestra que pesa 0.5000 g produce 0.0023 g de $PbSO_4$ y 0.4108 g de $ZnNH_4PO_4$? (*b*) ¿Qué peso de $Zn_2P_2O_7$ podría obtenerse poniendo en ignición el $ZnNH_4PO_4$?

*8-9. Si una muestra de una sal con la fórmula técnica $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (peso fórmula = 287.04) ha perdido algo de su agua de cristalización, al punto de que en el análisis de una muestra de 0.2000 g se obtuvieron 0.1020 g de $Mn_2P_2O_7$ (peso fórmula = 283.82), ¿cuál es el porcentaje del agua de cristalización teórica que se perdió?

*8-10. El N en una muestra de 0.5000 g de material orgánico se convierte en $NH_4HSO_4$, por digestión con $H_2SO_4$ concentrado. Si los iones $NH_4^+$ se precipitan como $(NH_4)_2PtCl_6$ y el precipitado se calcina a Pt, ¿cuál es el porcentaje de N en la muestra, si el Pt pesa 0.1756 g?

*8-11. Una muestra de pirita, $FeS_2$ contiene sólo impurezas inertes y pesa 0.5080 g. Después que la muestra se ha descompuesto y disuelto, se obtiene un precipitado de 1.561 g de $BaSO_4$. (*a*) Calcule el porcentaje de S en la muestra. (*b*) Si el Fe en la solución se precipita como $Fe(OH)_3$ y se quema a $Fe_2O_3$, ¿qué peso del precipitado calcinado se habrá obtenido?

*8-12. Una muestra de alumbre $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, que contiene sólo impurezas inertes pesa 1.421 g. Da un precipitado de $Al(OH)_3$ que se calcina hasta 0.1410 g de $Al_2O_3$. ¿Cuál es el porcentaje (*a*) de S y (*b*) de impurezas en la muestra?

8-13. Calcule los factores gravimétricos para convertir (*a*) $Al_2O_3$ en Al, (*b*) AgCl en $KClO_4$, (*c*) $Cu_3(AsO_3)_2 \cdot 2As_2O_3 \cdot Cu(C_2H_3O_2)_2$ (peso molecular = 1 016) en $As_2O_3$, (*d*) $KClO_4$ en $K_2O$, (*e*) $(NH_4)_2PtCl_6$ en $NH_3$.

8-14. Calcule los factores gravimétricos de lo siguiente:

| | *Pesado* | *Buscado* |
|---|---|---|
| (*a*) | $Mg_2P_2O_7$ | P |
| (*b*) | $K_2PtCl_6$ | $KNO_3$ |
| (*c*) | $Mn_3O_4$ | $Mn_2O_3$ |
| (*d*) | $Cu_2(SCN)_2$ | HSCN |
| (*e*) | $KBF_4$ | $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ |

8-15. ¿Qué peso de AgBr podría obtenerse de 4.7527 g de $Ag_2Cr_2O_7$?

8-16. ¿Cuántas lb de fósforo están contenidas en 1.000 ton de $Ca_3(PO_4)_2$?

8-17. Una sal de amonio se convierte en $(NH_4)_2PtCl_6$ y el último se calcina hasta que queda sólo Pt en el crisol. Si el residuo pesa 0.1000 g, ¿qué peso de $NH_3$ estaba presente en la sal original?

8-18. ¿Qué peso de $H_2O$ podría obtenerse mediante la ignición severa de 2.000 g de datolita, $CaB(OH)SiO_4$ (peso formular = 160.0)?

8-19. Encuentre la composición porcentual de lo siguiente, en términos de los óxidos de los elementos metálicos: (*a*) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, (*b*) $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, (*c*) $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$ (peso formular = 1030.7).

8-20. Una aleación tiene la siguiente composición: Cu, 65.40%; Pb, 0.24%; Fe, 0.56%, Zn, 33.80%. Una muestra que pesa 0.8060 g se disuelve en $HNO_3$ y se electroliza. El Cu se deposita en el cátodo; $PbO_2$ se deposita en el ánodo. Cuando se agrega $NH_4OH$ a la solución residual, se precipita $Fe(OH)_3$ y el precipitado se calcina a $Fe_2O_3$. El Zn en el filtra-

do se precipita como $ZnNH_4PO_4$, y el precipitado se calcina a $Zn_2P_2O_7$. ¿Qué pesos de depósitos y de precipitados calcinados se obtienen?

8-21. ¿Cuántos g de $KNO_3$ son equivalentes al K en un peso de $K_3PO_4$ que contiene la misma cantidad de $P_2O_5$ combinado que la que está contenida en 1.100 g de $Ca_3(PO_4)_2$?

8-22. El Sb en una muestra de una aleación que pesa 0.2500 g se convierte en $Sb_2O_5$ y esta sustancia se calcina a $Sb_2O_4$. (*a*) Si la última pesa 0.1305 g, ¿cuál es el porcentaje de Sb en la aleación? (*b*) ¿Cuál es la pérdida en peso originada por la ignición?

8-23. Una muestra de $Pb_3O_4$ que contiene sólo materia inerte pesa 0.1753 g y después de disolverla produce 0.2121 g de $PbSO_4$. ¿Cuál es la pureza de la muestra expresada (*a*) en términos del porcentaje de Pb, (*b*) en términos del porcentaje de $Pb_3O_4$?

8-24. Una muestra de $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ que contiene sólo impurezas inertes pesa 1.658 g. Después que el Fe se ha disuelto, oxidado y precipitado, el $Fe(OH)_3$ se quema hasta 0.3174 g de $Fe_2O_3$. Calcule los porcentajes de S y el de impurezas en la muestra.

## 8-4 Cálculo de los pesos atómicos

Las determinaciones de los valores de los pesos atómicos se han derivado de análisis ya establecidos, para que su exactitud sea congruente con métodos y aparatos perfeccionados. En tales casos, las fórmulas de los compuestos incluidos están bien establecidas y los cálculos requeridos se realizan en forma muy simple. El procedimiento experimental que normalmente se sigue es preparar, a partir del elemento, un compuesto con alto grado de pureza. Este compuesto se pesa y los porcentajes de sus constituyentes se determinan gravimétricamente. Los cálculos matemáticos que intervienen son exactamente similares a los de un análisis gravimétrico, excepto que el peso atómico del elemento deseado es el único factor desconocido.

**Ejemplo 1** 2.56823 g de cloruro de sodio cuidadosamente purificado produjeron 6.2971 g de cloruro de plata. Suponiendo que los pesos atómicos del cloro y de la plata que se tomaron fueron de 35.457 y 107.880 respectivamente, calcule el peso atómico del sodio.

*Solución*

$$\text{Peso del NaCl} = \text{peso del AgCl} \times \frac{\text{NaCl}}{\text{AgCl}}$$

$$2.56823 = 6.2971 \times \frac{\text{NaCl}}{\text{AgCl}}$$

$$2.56823 = 6.2971 \times \frac{\text{Na} + 35.457}{107.880 + 35.457}$$

Despejando:

$$\text{Na} = 23.002 \qquad \textit{Resp.}$$

## PROBLEMAS

*8-25. Si mediante un análisis cuidadoso se encontró que el $Ag_3PO_4$ contenía 77.300% de Ag y el peso atómico de la Ag se tomó como 107.88, ¿cuál fue el peso atómico calculado del P?

*8-26. De un promedio de 13 experimentos, Baxter encontró que la relación del peso del AgBr con el de una cantidad equivalente de AgCl fue de 1.310171. Si el peso atómico de la plata se tomó como 107.880 y el del Cl como 35.457, ¿cuál fue el peso atómico calculado del Br?

*8-27. Al determinar el peso atómico del Mn, Berzelius, en 1828, obtuvo 0.7225 g de $Mn_2O_3$ a partir de 0.5075 g de Mn. Von Hauer, en 1857, obtuvo 13.719 g de $Mn_3O_4$ a partir de 12.7608 g de MnO. En 1906, Baxter y Hines obtuvieron un promedio de 11.43300 g de AgBr a partir de 6.53738 g de $MnBr_2$. ¿Cuáles fueron los tres valores determinados? (Br = 79.916; Ag = 107.880).

*8-28. Al determinar el peso atómico del As, Baxter y Coffin convirtieron varias muestras de $Ag_3AsO_4$ en AgCl y encontraron que el valor medio para la relación $3AgCl:Ag_3AsO_4$ fue de 0.929550. (*a*) Usando la relación Ag:AgCl = 0.752632, según determinaron Richards y Wells, calcule el porcentaje de Ag en $Ag_3AsO_4$. (*b*) Tomando el peso atómico de la plata como 107.880, calcule el peso atómico del As.

8-29. Al determinar el peso atómico del Al, Richards y Krepelka prepararon muestras puras de $AlBr_3$ y determinaron el peso de Ag requerido para precipitar los $Br^-$. Los resultados de cuatro determinaciones fueron las siguientes:

| *Muestra* | *Peso* $AlBr_3$ | *Peso* Ag |
|---|---|---|
| 1 | 5.03798 | 6.11324 |
| 2 | 5.40576 | 6.55955 |
| 3 | 3.41815 | 4.14786 |
| 4 | 1.96012 | 2.40285 |

Si el peso atómico de la plata se tomó como 107.880 y el del Br como 79.916, ¿cuál fue el valor medio que se obtuvo para el peso atómico del aluminio?

8-30. La relación del peso del $SiCl_4$ con el peso de una cantidad equivalente de Ag es de 0.393802 ± 0.000008. Suponiendo que Cl = 35.453 y Ag = 107.870, calcule el peso atómico del Si.

8-31. Classen y Strauch determinaron los pesos del $Bi_2O_3$, que obtuvieron de varias muestras de trifenilo de bismuto. En una de las determinaciones, 5.34160 g de $Bi(C_6H_5)_3$ dieron 2.82761 g de $Bi_2O_3$. Calcule, a partir de estas cifras, el peso atómico del Bi. (C = 12.011; H = 1.0080).

8-32. De las relaciones $NaNO_3:NaCl$ = 1.45422, AgCl:Ag = 1.328668, y NaCl:Ag = 0.541854 y suponiendo que N = 14.007, establezca ecuaciones algebraicas, las cuales, al resolverse simultáneamente, den los pesos atómicos de Ag, Na y Cl.

## 8-5 Cálculos en los que interviene una muestra en peso como factor

En trabajo industrial, en donde se analiza un gran número de muestras de materiales similares, a veces es deseable regular el peso de la muestra de manera

que el peso del producto final obtenido, multiplicado por un factor simple, sea exactamente igual al porcentaje del constituyente deseado. Debido a esto, y sin mucha experiencia en pesar con exactitud, es posible tener la muestra pesada directamente contra una tara y, al mismo tiempo, eliminar tanto los tediosos cálculos necesarios para cada análisis, como la posibilidad de errores matemáticos.

El cálculo de un constituyente deseado en un análisis químico que requiera una determinación gravimétrica se realiza por medio de la fórmula:

$$\frac{\text{Gramos de producto} \times \text{factor gravimétrico}}{\text{Gramos de muestra}} \times 100 = \%$$

Puesto que, para una determinación específica el factor gravimétrico es una constante, la expresión contiene sólo tres factores variables: el peso del producto, el peso de la muestra y el porcentaje del constituyente deseado. Si dos de ellos son conocidos, el tercero puede calcularse; o, puesto que la expresión requiere sólo multiplicación y división, si se conoce la *relación* numérica entre el peso del producto y el porcentaje del constituyente deseado, el término restante puede determinarse. Así, si el peso del producto es numéricamente igual que el porcentaje del constituyente deseado, estos valores se cancelan y el peso de la muestra es igual que 100 veces el factor gravimétrico. Si el peso del producto es numéricamente igual que el peso de la muestra, estos valores se cancelan y el porcentaje del constituyente deseado es igual que 100 veces el factor gravimétrico. En la expresión pueden incluirse otras relaciones y el cálculo puede hacerse de modo similar.

**Ejemplo 1** El factor gravimétrico de cierto análisis es 0.3427. Se desea regular el peso de la muestra tomada de manera que (*a*) cada centigramo del precipitado obtenido represente el 1% del constituyente deseado, (*b*) el porcentaje sea el doble del número de centigramos del precipitado. ¿Qué peso de muestra debe tomarse en cada caso?

*Solución*

(*a*) La relación entre el peso del precipitado y el porcentaje del constituyente es tal, que 0.01 g ≃ 1%. Por tanto,

$$\frac{0.01 \times 0.3427}{x} \times 100 = 1$$

$$x = 0.3427 \text{ g} \qquad \textit{Resp.}$$

(*b*) $$\frac{0.01 \times 0.3427}{x} \times 100 = 2$$

$$x = 0.1714 \text{ g} \qquad \textit{Resp.}$$

## PROBLEMAS

*8-33. ¿Qué peso de fundición de hierro debe tomarse para un análisis de tal manera que el peso de $SiO_2$, en centigramos, que se ha calcinado sea igual que un tercio del porcentaje de Si en la fundición?

*8-34. Encuentre el peso de piedra caliza que debe tomarse para que el número de cg de CaO obtenidas y el porcentaje de Ca en la muestra estén respectivamente en relación de 7:5.

8-35. ¿Qué peso de dolomita debe tomarse para un análisis de manera que, en la determinación del Mg, el número de cg de $Mg_2P_2O_7$ obtenidos sea el doble del porcentaje de Mg en el mineral?

8-36. ¿Qué peso de magnetita ($Fe_3O_4$ impuro) debe tomarse para un análisis, de modo que después de la descomposición de la muestra, precipitación del Fe, como $Fe(OH)_3$, e ignición a $Fe_2O_3$ (*a*) el número de cg de $Fe_2O_3$ obtenidos sea igual que el porcentaje de $Fe_3O_4$ en la muestra, (*b*) el número de mg de $Fe_2O_3$ obtenido sea de cinco veces el porcentaje de $Fe_3O_4$, (*c*) el porcentaje de Fe total en la muestra y el número de cg de $Fe_2O_3$ obtenido esté en relación 3:2?

## 8-6 Cálculo del volumen de un reactivo requerido para una reacción dada

El volumen requerido de una solución para realizar una reacción dada puede calcularse si se conoce la concentración de la solución. Si la concentración se expresa en función de normalidad, el cálculo se realiza mejor por los métodos de análisis volumétrico, es decir, en función de miliequivalentes (véase la sección 4-7). Si la concentración se expresa como gramos de soluto por unidad de volumen o en función de gravedad específica y composición porcentual, el cálculo normalmente se hace en forma más fácil aplicando el factor gravimétrico.

**Ejemplo 1** ¿Cuántos ml de solución de cloruro de bario que contiene 90.0 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ por litro se requieren para precipitar el sulfato como $BaSO_4$ a partir de 10.0 g de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ puro?

*Solución* Puesto que 1 mol de $Ba^{++}$ reacciona con 1 mol de $SO_4^{=}$ ($Ba^{++} + SO_4^{=} \longrightarrow BaSO_4$), 1 mol de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (244 g) reacciona con 1 mol de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (322 g). La simple relación de pesos moleculares sirve como factor gravimétrico para hacer la conversión necesaria de pesos; así,

$$10.0 \times \frac{BaCl_2 \cdot 2H_2O}{Na_2SO_4 \cdot 10H_2O} = 10.0 \times \frac{244}{322} = 7.58 \text{ g } BaCl_2 \cdot 2H_2O$$

Puesto que cada mililitro de reactivo contiene 0.0900 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, el volumen requerido de la solución es

$$\frac{7.58}{0.0900} = 84.2 \text{ ml} \qquad \textit{Resp.}$$

Cuando la concentración del reactivo requerido se expresa en función del porcentaje en peso del soluto, la gravedad específica de la solución también debe conocerse para determinar el volumen requerido. Como se estableció en la sección 4-4, no existe una relación matemática exacta entre estos dos factores, pero en todos los manuales estándares de Química se dan tablas que muestran esta relación para soluciones de las sustancias más comunes, determinadas

experimentalmente a muchas concentraciones diferentes. En consecuencia, cuando un problema incluye sólo uno de estos factores, deben consultarse tablas para determinar el otro. En el Apéndice se dan tablas de gravedad específica, porcentaje para algunos ácidos y bases comunes. Estas tablas se aplican a pesadas en el vacío a temperaturas definidas, pero, puesto que la exactitud con tres cifras significativas es todo lo que se necesita en la mayoría de los cálculos en que intervienen la gravedad específica de las soluciones, normalmente no es necesario hacer correcciones por diferencias de temperatura o de desplazamiento de fluido.

**Ejemplo 2** ¿Cuántos ml de agua de amoniaco de gravedad específica 0.950 (con 12.74% de $NH_3$ en peso) se necesitan para precipitar el Fe de 0.800 g de sulfato de amonio ferroso puro $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, después de la oxidación del Fe al estado férrico?

*Solución* Puesto que tres moléculas de amoniaco se requieren para precipitar un átomo de Fe férrico

$$Fe^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \longrightarrow \underline{Fe(OH)_3} + 3\underline{NH_4^+}$$

se deduce que el peso de $NH_3$ necesario para precipitar el hierro de 0.800 g de sulfato de amonio ferroso es

$$0.800 \times \frac{3NH_3}{FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O} = 0.800 \times \frac{51.09}{392.1} = 0.1042 \text{ g } NH_3$$

Ya que el agua de amoniaco tiene una gravedad específica de 0.950 y contiene 12.74% de $NH_3$ en peso, 1 ml de solución pesa 0.950 g, de los cuales 12.74% en peso es $NH_3$ y 87.26% en peso es $H_2O$. El peso real del $NH_3$ en 1 ml de solución es, por tanto, $0.950 \times 0.1274 = 0.121$ g. Y como 0.1042 g de $NH_3$ se requieren para precipitar el Fe y cada ml de la solución contiene 0.121 g de $NH_3$, se deduce que el volumen requerido de solución es

$$\frac{0.1042}{0.121} = 0.861 \text{ ml} \qquad \textit{Resp.}$$

Como se explicó en la sección 8-1, no es necesario realizar cálculos en los pasos innecesarios intermedios. Para propósitos de cálculo, el conocimiento de los pasos intermedios que puedan tener lugar es, en general, importante sólo para establecer los coeficientes adecuados que se usarán en el factor gravimétrico. Con problemas de este tipo se ahorra mucho tiempo si las multiplicaciones y divisiones finales no se realizan hasta que todos los factores se combinen y se expresen como un todo. En el ejemplo anterior los únicos factores esenciales son

$$\frac{0.800 \times 51.09}{392.1 \times 0.950 \times 0.1274} = 0.861 \text{ ml} \qquad \textit{Resp.}$$

Un problema de tipo muy similar es aquel en el cual se requiere calcular el volumen de una solución de composición porcentual dada, que reacciona con

cierto volumen de otra solución de composición porcentual dada. Calculando el peso del componente reaccionante en el volumen dado de la última solución, el problema llega a ser exactamente como el que se resolvió antes.

**Ejemplo 3** ¿Cuántos ml de ácido sulfúrico (gravedad específica, 1.135, 18.96% de $H_2SO_4$ en peso) se requieren para neutralizar 75.0 ml de hidróxido de amonio (gravedad específica, 0.960, con 9.91% de $NH_3$ en peso)?

*Solución* En 75.0 ml de la solución de amoniaco hay

$$75.0 \times 0.960 \times 0.0991 \text{ g } NH_3$$

El peso requerido de $H_2SO_4$ para este $NH_3$ es

$$75.0 \times 0.960 \times 0.0991 \times \frac{H_2SO_4}{2NH_3} = 75.0 \times 0.960 \times 0.0991 \times \frac{98.08}{34.06} \text{ g}$$

Puesto que cada mililitro del ácido contiene $1.135 \times 0.1896$ g de $H_2SO_4$, el volumen del ácido requerido es

$$\frac{75.0 \times 0.960 \times 0.0991 \times 98.08}{1.135 \times 0.1896 \times 34.06} = 95.5 \text{ ml} \qquad \textit{Resp.}$$

## 8-7 Cálculo de la concentración de una mezcla reactiva

Este tipo de problema lo encuentran frecuentemente los ingenieros químicos y los químicos industriales. Requiere soluciones relativamente concentradas y, como se estableció en la sección anterior, puesto que la composición porcentual de tal solución no proporciona una relación matemática directa con su gravedad específica, deben utilizarse tablas adecuadas para encontrar una a partir de la otra. (Véase el Apéndice.) Por esta razón, también las cantidades requeridas de soluciones deben calcularse basándose en el peso y no en el volumen. En los siguientes ejemplos y problemas se suponen condiciones estándares de temperatura. Es suficiente una precisión de tres cifras significativas.

**Ejemplo 1** ¿Qué peso de agua debe agregarse a 100 ml de ácido sulfúrico que contiene 26.0% en peso de $H_2SO_4$ para que la solución resultante contenga 12.3% en peso de $H_2SO_4$?

*Solución* La solución original tiene una gravedad específica de 1.19 (tabla 8, Apéndice) y, por tanto, pesa 119 g. Contiene $119 \times 0.260 = 30.9$ g de $H_2SO_4$ puro. La solución deseada contiene 12.3% de $H_2SO_4$. Sea $x$ = número de gramos de agua agregados.

$$\frac{\text{Peso del } H_2SO_4}{\text{Peso de la soluc.}} \times 100 = \%$$

$$\frac{30.9}{119 + x} \times 100 = 12.3$$

$$x = 132 \text{ g} \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 2.** ¿Cuáles son la composición porcentual en peso y la gravedad específica de un reactivo hecho mezclando volúmenes iguales de agua, $HNO_3$ (gravedad específica, 1.40) y $HNO_3$ (49.1% de $HNO_3$ en peso)?

*Solución* Supóngase que se usa 1.00 ml de cada líquido.

1.00 ml $H_2O$ = 1.00 g.

1.00 ml $HNO_3$ (gravedad específica, 1.40) pesa 1.40 g y contiene $1.40 \times 0.653 = 0.914$ g de $HNO_3$ (tabla 8, Apéndice).

1.00 ml $HNO_3$ (49.1%) pesa 1.31 g (tabla 8) y contiene $1.31 \times 0.491 = 0.643$ g de $HNO_3$.

La mezcla, por tanto, pesa $1.00 + 1.40 + 1.31 = 3.71$ g y contiene $0.914 + 0.643 = 1.56$ g de $HNO_3$.

Porcentaje en peso de $HNO_3 = 1.56/3.71 = 42.0\%$ *Resp.*

Gravedad específica (tabla 8) = 1.26 *Resp.*

**Ejemplo 3** Dadas dos soluciones de ácido clorhídrico. La solución A tiene una gravedad específica de 1.160; la solución B tiene una gravedad específica de 1.060. ¿En qué proporción en peso deben mezclarse las dos para obtener una solución que contenga 20.0% de HCl en peso?

*Solución*

La solución A contiene 31.5% en peso de HCl (tabla 8, Apéndice).

La solución B contiene 12.2% en peso de HCl.

Suponga que se usan 100 g de A.

Sea $x$ = número de gramos de B requeridos.

$$\frac{\text{Peso del HCl}}{\text{Peso de la soluc.}} \times 100 = \%\ \text{HCl}$$

$$\frac{(100 \times 0.315) + (x \times 0.122)}{100 + x} \times 100 = 20.0$$

$$x = 147\ \text{g}$$

Relación: $\frac{A}{B} = \frac{100}{147}$ *Resp.*

Un problema un poco más complicado surge cuando una reacción química tiene lugar entre las componentes de soluciones mezcladas. Un ejemplo común ocurre en la preparación de mezclas de oleum. El oleum (ácido sulfúrico fumante) consiste en $SO_3$ libre disuelto en $H_2SO_4$ al 100%. Si un oleum se mezcla con ácido sulfúrico concentrado ordinario (es decir, con bajo contenido de agua), parte del $SO_3$ libre del oleum se une con $H_2O$ libre en el ácido sulfúrico y forma $H_2SO_4$($SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$).

**Ejemplo 4** ¿Qué pesos relativos de $H_2SO_4$ (que contiene 97.8% de $H_2SO_4$ y 2.2% de $H_2O$) y de oleum (que contiene 30.0% de $SO_3$ y 70.0% de $H_2SO_4$) deben mezclarse para preparar un oleum que contenga 12.0% de $SO_3$ libre?

*Solución* Suponga que se toman 100 g del $H_2SO_4$ al 97.8%. Sea $x$ = número de gramos requeridos del oleum al 30.0%. 100 gramos de $H_2SO_4$ al 97.8% se unirían con

$$2.2 \times \frac{SO_3}{H_2O} = 9.80 \text{ g } SO_3$$

$$SO_3 \text{ libre restante} = (0.30x - 9.80) \text{ g}$$

$$\text{Peso de la mezcla} = 100 + x$$

$$\% \text{ de } SO_3 \text{ libre} = \frac{0.30x - 9.80}{100 + x} = 0.12$$

$$x = 121 \text{ g}$$

$$\text{Relación} = \tfrac{100}{121}$$

$$= \text{aprox.} \begin{cases} 45\% \text{ ácido sulfúrico} \\ 55\% \text{ oleum} \end{cases} \qquad \textit{Resp.}$$

En la figura 2 se muestra un nomograma, elaborado para resolver este último tipo de problemas. Es típico de los nomogramas en general. (Véase la sección 1-10.)

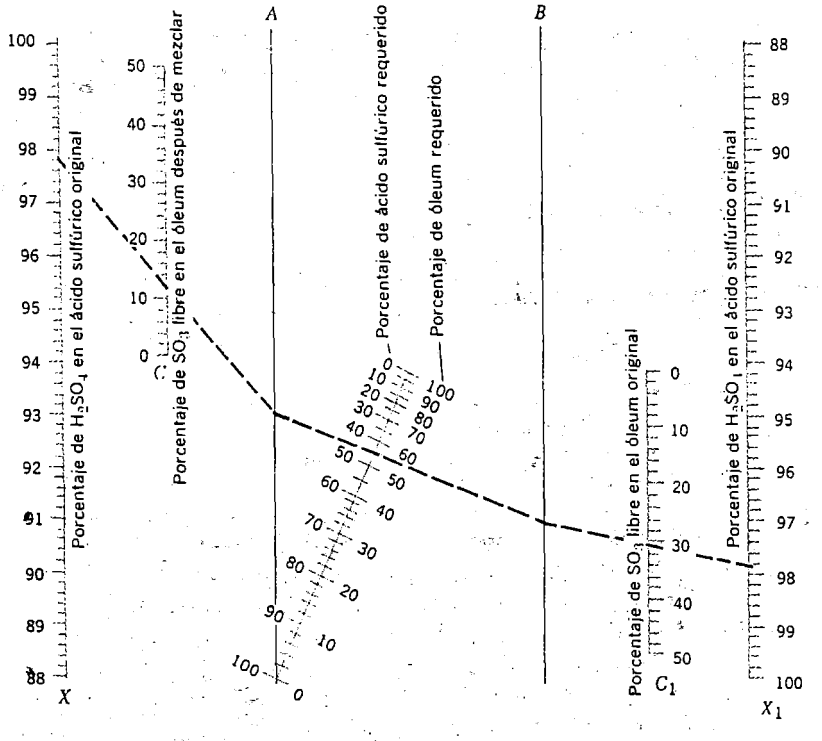
Para resolver dicho problema con el nomograma, primero localice en la escala $X$ el porcentaje de $H_2SO_4$ en el ácido sulfúrico concentrado (= 97.8). Después localice en la escala $C$ el porcentaje de $SO_3$ en el oleum deseado (= 12.0). Conecte estos dos puntos por medio de una línea recta y prolongue la línea hasta el eje $A$. Sobre la escala $X_1$ nuevamente localice el porcentaje de $H_2SO_4$ en el ácido sulfúrico concentrado (= 97.8) y en la escala $C_1$ localice el porcentaje de $SO_3$ en el oleum original (= 30.0). Conecte estos dos puntos por medio de una línea recta y extienda la línea hasta el eje $B$. Ahora conecte los puntos en los ejes $A$ y $B$ por medio de una línea recta. El punto donde esta línea intersecta la escala inclinada muestra los porcentajes relativos en peso de las dos soluciones originales requeridas para mezclarse (= 45% ácido sulfúrico y 55% oleum).

## PROBLEMAS

*8-37. (*a*) ¿Qué volumen de solución de oxalato de amonio que contiene 35.1 g de $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ por litro se requiere para precipitar el Ca como $CaC_2O_4$ a partir de 0.124 g de $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$? (*b*) ¿Qué volumen de "mezcla de magnesia" que contiene 1.00 peso formular de $MgCl_2$ por litro se requiere para precipitar el fosfato como $MgNH_4PO_4$ a partir del filtrado del Ca detectado?

*8-38. (*a*) ¿Cuántos ml de una solución que contiene 20.00 g de $AgNO_3$ por 100 ml se requieren para precipitar todo el Cl como AgCl de una solución que contiene 2.012 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ disuelto? (*b*) ¿Cuántos ml de $H_2SO_4$ (gravedad específica 1.105) se requieren para precipitar el Ba como $BaSO_4$ de la misma solución?

*8-39. En la precipitación de As como $MgNH_4AsO_4$ a partir de una solución de 0.4000 g de $As_2O_3$ que ha sido oxidado a $H_3AsO_4$, se desea agregar suficiente reactivo que contiene 64.00 g de $MgCl_2$ por litro para precipitar el As y tener también 200 mg de Mg como remanente en la solución. ¿Cuál es el volumen requerido?




Clave. Conecte $X$ con $A$, a través de $C$.
Conecte $X1$ con $B$, a través de $C1$
Conecte $A$ con $B$, a través de la escala inclinada
La respuesta está en el punto de contacto con la escala inclinada

**Fig. 2 Nomograma para calcular las cantidades relativas en peso del ácido sulfúrico concentrado y del oleum que se requieren para preparar un oleum de una composición deseada.** (De un artículo de C. S. Davis en *Chem. & Met. Eng.*, vol. 43, no. 3, pág. 150, 1936; con autorización.)

***8-40.** Se han preparado muestras de cloro para un análisis escolar utilizando NaCl, KCl y $NH_4Cl$ solos o mezclados en diversas proporciones. ¿Qué volumen mínimo de una solución de $AgNO_3$ al 5.00% (gravedad específica 1.041) debe agregarse a una muestra que pesa 0.300 g, para asegurar una precipitación completa en cada caso posible?

***8-41.** ¿Cuántos ml de $NH_3$ acuoso (gravedad específica 0.900) se requieren para precipitar el Fe como $Fe(OH)_3$ a partir de 5.00 g de $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$?

***8-42.** Calcule el volumen de solución de HCl (gravedad específica 1.050) requerido para neutralizar (*a*) 48.6 ml de una solución de KOH que contiene el 12.0% de KOH en peso, (*b*) una solución que contiene 10.0 g de KOH impuro (96.6% de KOH, 2.2% de $K_2CO_3$ y 1.2% de $H_2O$), (*c*) 2.00 g de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$.

***8-43.** Lo siguiente se agrega a un volumen dado de agua: 1.60 g de $Na_2CO_3$, 2.21 ml de solución de $H_2SO_4$ (gravedad específica 1.700) y 16.0 ml de solución de KOH (56.0

g de sólido por litro). Hay que traer la solución al punto neutro. Las soluciones disponibles son HCl (gravedad específica 1.141) y $NH_4OH$ (gravedad específica 0.930). ¿Qué volumen, de cuál solución se requiere?

*8-44. Se desea agregar suficiente volumen de $H_2SO_4$ (gravedad específica 1.835) para liberar de un exceso de NaCl tal cantidad de HCl gaseoso que, cuando se absorba en $H_2O$, produzca 250 ml de solución de gravedad específica 1.040. Calcule el volumen necesario.

*8-45. Una solución se prepara disolviendo 2.20 g de $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ en agua que contiene 15.0 ml de $H_2SO_4$ (gravedad específica 1.135). El Fe se oxida con el $Br_2$ al estado férrico y el exceso de $Br_2$ se elimina por ebullición. ¿Qué volumen total de $NH_4OH$ que contiene 12.74% de $NH_3$ en peso se requiere para neutralizar el ácido y precipitar justamente todo el Fe como $Fe(OH)_3$?

*8-46. Para un análisis de laboratorio escolar se prepara una muestra de hierro y sulfato mezclando perfectamente $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ y $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ en la respectiva proporción en peso de 5 a 8. Una muestra de 1.300 g se disuelve en agua que contiene 5.00 ml de HCl 6.00 *N* y el hierro se oxida con $Br_2$ ($2Fe^{++} + Br_2 \longrightarrow 2Fe^{3+} + 2Br^-$). (*a*) Calcule el volumen total de solución de $NH_3$ (gravedad específica 0.960, que contiene 9.91% de $NH_3$ en peso) requerida teóricamente para neutralizar el ácido, precipitar todo el Fe como $Fe(OH)_3$ y dejar un exceso de 7.00 millequivalentes de álcali en la solución. (*b*) Calcule el peso del precipitado de hierro calcinado, y (*c*) el del $BaSO_4$ subsecuentemente obtenido en el análisis.

*8-47. (*a*) ¿Cuál es la composición porcentual en peso de una solución hecha mezclando una solución de $H_2SO_4$ (gravedad específica 1.205) y agua en relación volumétrica respectiva de 2:1? (*b*) Cuál es la gravedad específica de la mezcla?

*8-48. Se dan dos soluciones de $H_2SO_4$. La solución A tiene una gravedad específica de 1.140; la solución B contiene 48.0% de $SO_3$ combinada ($H_2SO_4 = SO_3 + H_2O$). ¿En qué proporción en peso y en volumen deben mezclarse estas soluciones para obtener una solución que contenga 34.0% de $H_2SO_4$ en peso?

*8-49. ¿Cuántos g de $H_2O$ deben agregarse a 200 ml de solución de NaOH (gravedad específica 1.320) para que la gravedad específica de la solución resultante sea de 1.157?

*8-50. Volúmenes iguales de $NH_4OH$ (gravedad específica 0.960) y $NH_4OH$ (gravedad específica 0.900) se mezclan. (*a*) ¿Cuál es el porcentaje de $NH_3$ en la solución resultante si se mezclan pesos iguales que las soluciones iniciales?

*8-51. Un oleum que pesa 10.0 g y consiste en 36.0% de $SO_3$ libre y 64.0% de $H_2SO_4$ va a diluirse añadiendo ácido que contiene 97.0% de $H_2SO_4$ y 3.0% de $H_2O$. Se desea obtener un oleum que contenga 18.0% de $SO_3$ y 82.0% de $H_2SO_4$. Calcule el peso del ácido que se va a añadir y verifique la respuesta por medio del nomograma que se da en el texto.

*8-52. (*a*) Si se mezclan 140 g de oleum que contiene 40.0% de $SO_3$ libre y 60.0% de $H_2SO_4$ con 60.0 g de un ácido que contiene 99.0% de $H_2SO_4$ y 1.0% de $H_2O$, ¿cuál es el porcentaje de $SO_3$ libre en la solución resultante? (*b*) Demuestre cómo puede obtenerse este resultado con el nomograma que se da en el texto.

8-53. (*a*) ¿Cuántos ml de una solución que contiene 21.05 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ por litro se requieren para precipitar todo el sulfato como $BaSO_4$ de una solución que contiene 1.500 g de $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$? (*b*) ¿Cuántos ml de solución de NaOH (gravedad específica 1.200) se requieren para precipitar todo el Fe como $Fe(OH)_3$ de la misma solución?

**8-54.** Una muestra de $MgCO_3$ contaminada con $SiO_2$ pesa 0.500 g y pierde 0.1002 g mediante la ignición para dar MgO. El MgO se disuelve en HCl y, entonces, se agrega $NH_4OH$. (*a*) ¿Qué volumen de solución que contiene 90.0 g de $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ por litro se requerirían para convertir el $Mg^{++}$ en un precipitado de $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$? (*b*) ¿Qué pérdida en peso sufriría este precipitado al ignicionarse a $Mg_2P_2O_7$?

**8-55.** ¿Cuántos ml de una solución de cromato con 26.30 g de $K_2CrO_4$ por litro deben tomarse para producir 0.6033 g de $Cr_2O_3$ después del tratamiento químico apropiado?

**8-56.** El As en una muestra de $As_2S_3$ que pesa 0.500 g se oxida a $H_3AsO_4$ y se precipita como $MgNH_4AsO_4$ con una solución de "mezcla de magnesia" ($MgCl_2 + NH_4Cl$). Si se requieren teóricamente 12.6 ml de la mezcla, ¿cuántos g de $MgCl_2$ por litro contiene la solución?

**8-57.** ¿Cuántos g de AgCl se formarán por la adición de un exceso de $AgNO_3$ a 10.00 ml de solución de HCl que contiene 31.52% de HCl en peso?

**8-58.** ¿Qué volumen de solución de $H_2SO_4$ de gravedad específica 1.800 se requiere para precipitar todo el Ba como $BaSO_4$ a partir de 1.242 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$?

**8-59.** ¿Cuántos ml de solución de $NH_3$ (gravedad específica 0.940) neutralizarán 40.00 ml de una solución que contiene 33.00% de $H_2SO_4$ en peso?

**8-60.** De acuerdo con la siguiente ecuación, ¿qué volumen de $HNO_3$ (gravedad específica 1.050) se requiere para oxidar el Fe en 1.000 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$? [$6FeSO_4 + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + 4H_2O$.]

**8-61.** ¿Cuántos ml de solución de $NH_3$ (gravedad específica 0.960) se requieren para precipitar el Al como $Al(OH)_3$ de una solución que contiene 50.0 g de $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ y 100 ml de solución de HCl que contiene 23.82% de HCl en peso?

**8-62.** 0.6000 g de alumbre, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, se disuelven en $H_2O$ y se agrega 1.00 ml de solución de HCl (gravedad específica 1.120). Si se necesitan un total de 0.742 ml de $NH_4OH$ para neutralizar el ácido y precipitar todo el Al como $Al(OH)_3$ encuentre la gravedad específica y la composición porcentual en peso del $NH_4OH$.

**8-63.** A una suspensión de 0.310 g de $Al(OH)_3$ en agua se agregan 13.0 ml de solución de $NH_3$ (gravedad específica 0.900). ¿Cuántos ml de $H_2SO_4$ (gravedad específica 1.18) deben agregarse teóricamente a la mezcla para poner el $Al(OH)_3$ en solución?

**8-64.** ¿Cuál es la gravedad específica de una solución de $HNO_3$ si, cuando se mezcla con un peso igual de una solución de $HNO_3$ que contiene 47.5% en peso de $HNO_3$, la solución resultante tiene la misma gravedad específica que la de una solución de HCl que contiene 35.4% de HCl en peso?

**8-65.** ¿En qué proporción en peso debe mezclarse un oleum que contiene 20.0% de $SO_3$ libre y 80.0% de $H_2SO_4$ y una solución que contiene 96.0% de $H_2SO_4$ y 4.0% de $H_2O$ para que el líquido resultante sea sulfato de hidrógeno 100.0%? Resuelva por cálculo numérico y verifique el resultado con el nomograma que se da en el texto.

**8-66.** ¿Cuál es el porcentaje en peso de $NH_3$ en una solución hecha mezclando los líquidos siguientes en la relación volumétrica respectiva de 3:2:1: (*a*) $NH_4OH$ (gravedad específica 0.900), (*b*) $NH_4OH$ (con 11.6% de $NH_3$ en peso), (*c*) $H_2O$?

**8-67.** ¿En qué relación volumétrica deben mezclarse $H_2O$ y $NH_4OH$ (gravedad específica 0.900) para que la solución resultante contenga 12.75% de $HN_3$?

## 8-8 Métodos gravimétricos indirectos

El tipo más simple de análisis indirecto es aquel en el cual dos sustancias químicas puras se aislan y se pesan juntas. Después, ya sea por acción química en las sustancias o por análisis de una nueva muestra del material, se obtienen datos adicionales con los cuales se determina uno de los componentes. El otro se encuentra después por diferencia.

**Ejemplo 1** Según el análisis de una muestra de piedra caliza de 2.00 g, el peso combinado de óxidos de Fe y Al ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$) es de 0.0812 g. Por métodos volumétricos, se encuentra que el porcentaje de la piedra caliza del hierro total calculado como FeO es de 1.50. ¿Cuál es el porcentaje de $Al_2O_3$ en la muestra?

*Solución*

$$\text{Peso de FeO} = 2.00 \times \frac{1.50}{100} = 0.0300 \text{ g}$$

$$\text{Peso de } Fe_2O_3 = 0.0300 \times \frac{Fe_2O_3}{2FeO} = 0.0333 \text{ g}$$

$$\text{Peso de } Al_2O_3 = 0.0812 - 0.0333 = 0.0479 \text{ g}$$

$$\%\ Al_2O_3 = \frac{0.0479}{2.00} \times 100 = 2.40 \qquad \textit{Resp}$$

El método de J. Lawrence Smith para determinar el sodio y el potasio en un silicato es un ejemplo de un análisis indirecto de este tipo. Por este método la mezcla se descompone y los álcalis se aíslan y se pesan como cloruros combinados. Éstos se disuelven, y el potasio solo se precipita de una solución agua-alcohol como $K_2PtCl_6$ (o como $KClO_4$) y se pesa como tal. El $K_2PtCl_6$ también puede calcinarse y pesarse como 2KCl + Pt o (después de lavarse) como platino metálico.

**Ejemplo 2** En el análisis de una muestra de feldespato que pesa 0.4150 g se obtiene una mezcla de KCl + NaCl que pesa 0.0715 g. De estos cloruros se obtienen 0.1548 g de $K_2PtCl_6$. Calcule el porcentaje de $Na_2O$ en el feldespato.

*Solución* Sea

$x$ = peso del NaCl en los cloruros combinados

Entonces,

$$0.0715 - x = \text{peso de KCl}$$

$$(0.0715 - x) \times \frac{K_2PtCl_6}{2KCl} = 0.1548$$

Despejando

$$x = 0.0240 \text{ g NaCl}$$

$$\frac{0.0240 \times (Na_2O/2NaCl)}{0.4150} \times 100 = 3.07\%\ Na_2O \qquad \textit{Resp.}$$

Otro tipo general de análisis indirecto es aquel en el cual dos sustancias químicas se aíslan y se pesan juntas. Después se obtiene otra medición de las dos sustancias ya sea convirtiéndolas en compuestos diferentes y encontrando nuevamente los pesos combinados o determinando la cantidad de reactivo requerido para efectuar tal conversión. De esta manera, con el uso de símbolos algebraicos para representar las cantidades desconocidas, pueden establecerse dos ecuaciones independientes y a partir de ellas, los valores de las incógnitas pueden determinarse. Este tipo de problema puede extenderse a cualquier número de cantidades desconocidas siempre que haya suficientes datos para permitir la formulación de tantas ecuaciones algebraicas independientes como incógnitas haya.

Los resultados de análisis de este tipo son generalmente menos precisos que los resultados de los análisis en los cuales un componente aislado se determina por un método directo. Al resolver ecuaciones algebraicas simultáneas, con frecuencia disminuye el número de cifras significativas que pueden retenerse adecuadamente. Por ejemplo, al resolver las siguientes ecuaciones simultáneas,

$$\begin{aligned} 0.2395x + 0.2689y &= 1.937 \\ 0.2067x + 0.2689y &= 1.222 \\ \hline 0.0328x &= 0.715 \\ x &= 2.18 \end{aligned}$$

hay una disminución de cuatro a tres cifras significativas en la precisión.

**Ejemplo 3** En el análisis de una muestra de feldespato de 0.5000 g se obtiene una mezcla de cloruros de sodio y de potasio que pesa 0.1180 g. Un tratamiento posterior con $AgNO_3$ produce 0.2451 g de AgCl. ¿Cuál es el porcentaje de $Na_2O$ y de $K_2O$ en la muestra?

*Solución* Sea

$x$ = peso de KCl

$y$ = peso de NaCl

$$x + y = 0.1180 \qquad (1)$$

$$\text{Número de g de AgCl que se obtienen de } x \text{ g de KCl} = x\left(\frac{\text{AgCl}}{\text{KCl}}\right)$$

$$= 1.922x$$

$$\text{Número de g de AgCl que se obtienen de } y \text{ g de NaCl} = y\left(\frac{\text{AgCl}}{\text{NaCl}}\right)$$

$$= 2.452y$$

Por tanto,

$$1.922x + 2.452y = 0.2451 \qquad (2)$$

Resolviendo (1) y (2) simultáneamente,

$x = 0.0834$ g de KCl

$y = 0.0346$ g de NaCl

$$\% K_2O = \left(\frac{K_2O}{2KCl}\right)\frac{0.0834 \times 100}{0.500} = 10.5$$

$$\% Na_2O = \left(\frac{Na_2O}{2NaCl}\right)\frac{0.0346 \times 100}{0.500} = 3.67$$

*Resp.*

## PROBLEMAS

*8-68. Una mezcla de $Fe_2O_3$ y $Al_2O_3$ pesa 0.7100 g. Al calcinar en $H_2$ solamente el $Fe_2O_3$ se afecta y se reduce a Fe metálico. La mezcla pesa, entonces, 0.6318 g. ¿Cuál es el porcentaje de Al en la mezcla original?

*8-69. Un silicato que pesa 0.6000 g produce una mezcla de NaCl y KCl que pesa 0.1800 g. En este residuo el KCl se convierte en $K_2PtCl_6$ y el último pesa 0.2700 g. Encuentre el porcentaje de $K_2O$ y de $Na_2O$ en el silicato.

*8-70. En el análisis de una muestra de feldespato que pesa 0.7500 g se obtienen 0.2200 g de NaCl + KCl. Éstos se disuelven en agua + alcohol y se tratan con $H_2PtCl_6$. El precipitado de $K_2PtCl_6$ se calcina en $H_2$ y después de lavarlo con $H_2O$ produce 0.0950 g de Pt metálico. (*a*) Calcule el porcentaje de $Na_2O$ y de $K_2O$ en el feldespato. (*b*) ¿Qué peso de $KClO_4$ se hubiese obtenido si se hubiese usado $HClO_4$ como agente para precipitar?

*8-71. Una mezcla de AgCl y AgBr contiene 66.35% de Ag. ¿Cuál es el porcentaje de Br?

*8-72. Una muestra de roca de carbonato que pesa 1.250 g da un precipitado de los óxidos hidratados de Fe y Al. Éstos se filtran y se calcinan. Se encuentra que el $Fe_2O_3 \times Al_2O_3$ resultante pesa 0.1175 g. En una muestra separada de la roca, un método volumétrico arroja 3.22% de Fe. Calcule el porcentaje de Al en la roca.

*8-73. Una aleación que pesa 0.2500 g da, con $HNO_3$, un residuo de los óxidos hidratados de Sn y Sb. Al calcinarlos, producen 0.1260 g de $SnO_2 + Sb_2O_4$. Esta mezcla se pone en solución y por medio de un método volumétrico se encuentra que contiene 32.56% de Sn. Calcule el porcentaje del Sb en la mezcla original.

*8-74. Una mezcla de AgCl y AgBr pesa 0.5267 g. Al tratarla con $Cl_2$, el AgBr se convierte en AgCl y el peso total de AgCl es de 0.4269 g. ¿Cuál es el peso de Br en la mezcla original?

*8-75. Una mezcla de CaO y BaO pesa 0.6411 g y produce 1.1201 g de sulfatos anhidros mezclados. Encuentre el porcentaje de Ba y de Ca en la mezcla original.

*8-76. Una muestra de silicato que pesa 0.6000 g produce 0.1803 g de NaCl + KCl. Cuando estos cloruros se disuelven y se tratan con $AgNO_3$, se encuentra que el precipitado resultante de AgCl pesa 0.3904 g. Calcule el porcentaje de $Na_2O$ y de $K_2O$ en el silicato.

*8-77. De una muestra de feldespato se obtiene una mezcla de KCl y NaCl que pesa 0.1506 g y contiene 55.00% de Cl. ¿Qué peso de $K_2PtCl_6$ podría obtenerse del KCl?

*8-78. Una mezcla de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ y LiCl pesa 0.6000 g y con $AgNO_3$ produce 1.440 g de AgCl. Calcule el porcentaje de Ba en la mezcla original.

*8-79. Una mezcla de NaCl y NaI pesa 0.4000 g y produce un precipitado de AgCl + AgI que pesa 0.8981 g. Encuentre el porcentaje de I presente en la mezcla original.

**8-80.** ¿Qué porcentaje de $MgCO_3$ está presente con $BaCO_3$, si la mezcla tiene el mismo porcentaje de $CO_2$ como de $CaCO_3$?

**8-81.** Una mezcla que contiene sólo $CaCO_3 + MgCO_3$ se calcina a $CaO + MgO$. La muestra pesa 1.0045 g; el producto pesa 0.5184 g. Calcule el porcentaje de Ca y de Mg en la muestra y en el producto.

**8-82.** Se encuentra que el peso de cierta mezcla de BaO y CaO es exactamente la mitad del de $BaSO_4 + CaSO_4$ formado a partir de ella por la acción del $H_2SO_4$. ¿Cuál es el porcentaje de BaO en la mezcla original?

**8-83.** El Fe y el Al se precipitan de una muestra de un mineral que pesa 0.9505 g y se encuentra que los óxidos combinados de $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ pesan 0.1083 g. Por un método volumétrico, se concluye que esta mezcla de óxidos contiene 10.50% de Fe. ¿Cuál es el porcentaje del Al en el mineral?

**8-84.** Una aleación que pesa 0.5180 g produce un residuo de óxidos hidratados de Sn y Sb que, al calcinarlos, producen 0.1661 g de $SnO_2 + Sb_2O_4$. Por un método de titulación, una muestra separada de la aleación muestra la presencia de 10.12% de Sb. Calcule el porcentaje de Sn en la aleación.

**8-85.** Una roca de silicato que pesa 0.7410 g se analiza por el método de J. L. Smith y se obtiene una mezcla de NaCl + KCl que pesa 0.2172 g. Estos cloruros se disuelven en una mezcla de alcohol y agua y se tratan con $HClO_4$. El precipitado de $KClO_4$ pesa 0.3330 g. ¿Cuál es el porcentaje de $Na_2O$ en la roca? Si el K se hubiese precipitado como $K_2PtCl_6$ y el precipitado convertido en Pt metálico, ¿qué peso de Pt pudo obtenerse?

**8-86.** ¿Cuántos g de $BaCO_3$ deben agregarse a 2.40 g de $MgCO_3$ de manera que la mezcla contenga el mismo porcentaje de $CO_2$ que el $CaCO_3$?

**8-87.** Una mezcla de NaBr, NaI y $NaNO_3$ pesa 0.6500 g. Con $AgNO_3$ se obtiene un precipitado de los dos haluros y se encuentra que pesa 0.9390 g. Cuando se trata en una corriente de $Cl_2$, el precipitado se convierte totalmente en AgCl que pesa 0.6566 g. ¿Cuál es el porcentaje de $NaNO_3$ en la muestra original?

**8-88.** Un precipitado de AgCl + AgBr pesa 0.8132 g. Al calcularlo en una corriente de $Cl_2$, el AgBr se convierte en AgCl y la mezcla pierde 0.1450 g en peso. ¿Cuál es el porcentaje de Cl en el precipitado original?

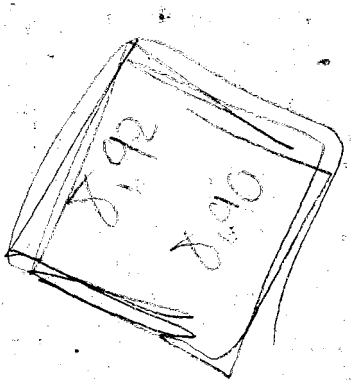
**8-89.** Una mezcla de $NH_4Cl$ y KCl pesa 0.5000 g. Con ácido cloroplatínico se obtiene un precipitado de $(NH_4)_2PtCl_6 + K_2PtCl_6$. Cuando el precipitado se calcina [$(NH_4)_2PtCl_6 \longrightarrow Pt$; $K_2PtCl_6 \longrightarrow 2KCl + Pt$)], la mezcla residual pesa 0.1400 g. ¿Cuál es el porcentaje de $NH_3$ en la mezcla? Si el precipitado calcinado fuese lavado con $H_2O$ y recalcinado, ¿cuál sería el peso del residuo?

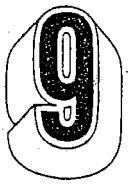
**8-90.** Una mezcla de AgCl y AgBr contiene Cl y Br en proporción en peso de Cl:Br = 1:2. (*a*) ¿Cuál es el porcentaje de Ag en la mezcla? (*b*) Si 1.000 g de la muestra se calienta en una corriente de $Cl_2$ convirtiendo el AgBr en AgCl, ¿cuál será el peso de la sustancia resultante?

**8-91.** Una muestra de NaCl + NaBr + NaI + materia inerte pesa 1.5000 g y se disuelve en $H_2O$ y la solución se divide en dos porciones iguales. Una porción da un precipitado de $PdI_2$ que pesa 0.1103 g. La otra da un precipitado de AgCl + AgBr + AgI que pesa 1.2312

g y cuando estas sales se calientan en una corriente de $Cl_2$, se convierten en AgCl que pesa 1.0500 g. ¿Cuáles son los porcentajes de NaCl, NaBr y NaI en la muestra original?

8-92 Una mezcla de AgCl y AgI, al ser calentada en una corriente de $Cl_2$, se convierte totalmente en AgCl y se encuentra que hay una pérdida del 6.00% en peso. ¿Cuál es el porcentaje de Cl en la mezcla original?





# Cálculos a partir de Porcentajes Deducidos

## 9-1 Cálculos que requieren la eliminación o introducción de un constituyente

Ocasionalmente es necesario eliminar de un informe de análisis o introducir en él uno o más constituyentes y calcular los resultados sobre una nueva base. Por ejemplo, un mineral puede contener agua higroscópica que no es parte integral de la estructura molecular. Después de un análisis completo sería deseable calcular los resultados basándose en un material seco que puede ser más representativo del mineral en condiciones normales. Por otra parte, un material puede contener gran cantidad de agua y debido a la dificultad de muestrear adecuadamente, puede tomarse una pequeña muestra para determinar el agua mientras el grueso del material se seca, se muestrea y se analiza. Sería conveniente convertir los resultados así obtenidos con base en la muestra húmeda original. Esto se aplica en igual forma a otros constituyentes que no sean el agua y, en cualquier caso, el método que se use está basado en el hecho de que los constituyentes que no son eliminados o introducidos se cambian en la misma proporción y el porcentaje total permanece igual.

**Ejemplo 1** Una muestra de cal dio el siguiente análisis:[1]

| | |
|---|---|
| $CaO$ = | 90.15% |
| $MgO$ = | 6.14% |
| $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ = | 1.03% |
| $SiO_2$ = | 0.55% |
| $H_2O + CO_2$ (por pérdida al calcinar) = | 2.16% |
| | 100.03% |

¿Cuál es la composición porcentual de la muestra calcinada suponiendo que los constituyentes volátiles se eliminan completamente?

[1] En general es difícil decir en qué proporciones los constituyentes positivos y negativos se encuentran realmente combinados en un mineral. Por esta razón es ventajoso y se acostumbra determinar el análisis del mineral en función de los óxidos constituyentes.

*Solución* En la muestra, tal como se da, el porcentaje total de todos los constituyentes es de 100.03. La pequeña variación con respecto al 100% teórico se debe a errores experimentales en el análisis. El porcentaje total de constituyentes no volátiles es 100.03 − 2.16 = 97.87. La calcinación de la muestra incrementaría el porcentaje de cada uno de los constituyentes no volátiles en la relación de 100.03:97.87 y la composición porcentual de la muestra calcinada sería

$$\left.\begin{aligned} CaO &= 90.15 \times \frac{100.03}{97.87} = 92.14\% \\ MgO &= 6.14 \times \frac{100.03}{97.87} = 6.28\% \\ Fe_2O_3 + Al_2O_3 &= 1.03 \times \frac{100.03}{97.87} = 1.05\% \\ SiO_2 &= 0.55 \times \frac{100.03}{97.87} = 0.56\% \\ & \qquad\qquad\qquad\quad 100.03\% \end{aligned}\right\} \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 2** Si la muestra original de cal mencionada en el problema anterior se calentase sólo lo suficiente para reducir los constituyentes volátiles de 2.16% a 0.50%, ¿cuál sería la composición porcentual del producto?

*Solución* En la muestra original, el porcentaje total de constituyentes no volátiles es 100.03 − 2.16 = 97.87. En la muestra calcinada el porcentaje total de constituyentes residuales sería 100.03 − 0.50 = 99.53. La pérdida de materia volátil habría originado un incremento en los porcentajes de los constituyentes en la relación 99.53:97.87. Por tanto, la composición porcentual sería

$$\left.\begin{aligned} CaO &= 90.15 \times \frac{99.53}{97.87} = 91.68\% \\ MgO &= 6.14 \times \frac{99.53}{97.87} = 6.24\% \\ Fe_2O_3 + Al_2O_3 &= 1.03 \times \frac{99.53}{97.87} = 1.05\% \\ SiO_2 &= 0.55 \times \frac{99.53}{97.87} = 0.56\% \\ \text{Materia volátil} &= 0.50\% \\ & \qquad\qquad\qquad\quad 100.03\% \end{aligned}\right\} \textit{Resp}$$

## 9-2 Casos en que ocurren simultáneamente la volatilización y la oxidación o reducción

Ocasionalmente un material en ignición puede perder no sólo constituyentes volátiles sino también tener cambios debidos a efectos de reducción u oxidación. En tales casos, los porcentajes de los constituyentes después de la calcinación pueden calcularse mejor suponiendo que la oxidación o reducción ocurre primero y después de la pérdida de materia volátil. En otras palabras, es más fácil resolver el problema en dos etapas separadas.

**Ejemplo 1** Un mineral se analiza como sigue:

| | |
|---|---|
| $CaO =$ | 45.18% |
| $MgO =$ | 8.10% |
| $FeO =$ | 4.00% |
| $SiO_2 =$ | 6.02% |
| $CO_2 =$ | 34.67% |
| $H_2O =$ | 2.03% |
| | 100.00% |

Después de calentar en oxígeno, el material calcinado muestra la inexistencia de agua y un 3.30% de $CO_2$. El hierro se oxida totalmente al estado férrico. Calcule el porcentaje de CaO y de $Fe_2O_3$ en el material calcinado.

*Solución* Suponga primero que se toman 100 g del mineral original y que el único cambio es la oxidación de FeO a $Fe_2O_3$. Aquí, 4.00 g de FeO formaría $4.00 \times Fe_2O_3/2FeO = 4.44$ g de $Fe_2O_3$ y el material resultante ganaría 0.44 g en peso, debido a este único cambio. El material pesa ahora 100.44 g y los porcentajes de los constituyentes (diferentes del $Fe_2O_3$) se disminuyen en la relación de 100:100.44. Los porcentajes son ahora

| | | |
|---|---|---|
| $CaO = 45.18 \times 100/100.44 =$ | | 44.98% |
| $MgO = 8.10 \times 100/100.44 =$ | | 8.07% |
| $Fe_2O_3 = 4.44 \times 100/100.44 =$ | | 4.42% |
| $SiO_2 = 6.02 \times 100/100.44 =$ | | 5.99% |
| $CO_2 = 34.67 \times 100/100.44 =$ | | 34.52% |
| $H_2O = 2.03 \times 100/100.44 =$ | | 2.02% |
| | | 100.00% |

Suponga ahora que el segundo cambio tiene lugar, es decir, toda el $H_2O$ se ha perdido y el $CO_2$ en el material calcinado se reduce a 3.30% debido a la pérdida de la mayor parte del $CO_2$. El cálculo es semejante al del ejemplo anterior.

$$CaO = 44.98 \times \frac{100.00 - 3.30}{100.00 - (34.52 + 2.02)}$$

$$= 68.54\% \qquad \textit{Resp.}$$

$$Fe_2O_3 = 4.42 \times \frac{100.00 - 3.30}{100.00 - (34.52 + 2.02)}$$

$$= 6.74\% \qquad \textit{Resp.}$$

## PROBLEMAS

*9-1. Se encuentra que una muestra de mineral con un contenido de humedad de 8.27% contiene 36.47% de Cu. ¿Cuál sería el porcentaje de Cu en una muestra seca?

*9-2. Una muestra de carbón tomado de la mina contiene 8.32% de cenizas. Una muestra secada al aire contiene 10.03% de cenizas y 0.53% de humedad. Encuentre el porcentaje de humedad en la muestra original.

*9-3. Un polvo consistente en una mezcla de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ y $SiO_2$ contiene 20.50% de Cl. ¿Cuál sería el porcentaje de Ba en el material después de extraer por calcinación toda el agua?

*9-4. Una muestra de cal da el siguiente análisis: CaO, 75.12%; MgO, 15.81%; $SiO_2$, 2.13%; $Fe_2O_3$, 1.60%; $CO_2$, 2.16%; $H_2O$, 3.14%; total, 99.96%. ¿Cuál es el porcentaje de cada óxido después de un calentamiento superficial en el cual el contenido de $CO_2$ se reduce a 1.08% y el de $H_2O$ a 1.00%?

*9-5. Se va a obtener cal por calcinación de una muestra de dolomita. La composición de la dolomita es la siguiente: 96.46% $CaCO_3 + MgCO_3$, 10.23% de MgO combinado, 2.21% de $SiO_2$, 1.33% de $H_2O$. El análisis de la cal no muestra $H_2O$ y sí 1.37% de $CO_2$. Calcule los porcentajes de CaO, MgO y $SiO_2$ en la cal.

*9-6. De una muestra de pintura se extrae el aceite y se encuentra que el pigmento residual tiene el 66.66% del peso original. Un análisis del pigmento muestra la siguiente composición: ZnO, 24.9%; litopona ($BaSO_4 + ZnS$), 51.6%; $BaCrO_4$, 23.5%. Calcule la composición porcentual de la pintura original.

*9-7. Dos químicos analizan un mineral de hierro. El químico A encuentra: $H_2O$, 1.62%; Fe, 43.92%. El químico B encuentra: $H_2O$, 0.96%; Fe, 44.36%. ¿Cuál es la diferencia entre los dos porcentajes de Fe después de calcularlo en base a una muestra seca?

*9-8. Una carga de carbón húmedo se muestrea adecuadamente, y se encuentra que la pérdida en peso a 105°C es de 10.60%. Esta muestra seca se usa para el análisis de otros constituyentes y se obtienen los siguientes resultados: materia combustible volátil (MCV), 21.60%, coque 60.04%; cenizas, 18.36%. El carbón secado al aire tiene un contenido de humedad de 1.35% y cuesta $A$ dólares/ton en la mina. (*a*) ¿Cuál es el porcentaje de cenizas en la muestra secada al aire? (*b*) Despreciando todos los factores excepto el contenido de agua, calcule en función de $A$ el valor del carbón húmedo.

*9-9. El contenido de humedad de una muestra pura de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ se reduce del teórico a 7.36%. (*a*) ¿Cuál es el porcentaje de $Al_2O_3$ combinado, $SO_3$ combinado y $H_2O$ en este material secado parcialmente? (*b*) Considerando sólo la pérdida en contenido de $H_2O$, si la sal original cuesta $A$ centavos/lb, ¿cuál debe ser el costo (en función de $A$) del material seco?

*9-10. En la industria del papel, se considera que la pulpa de papel "secada al aire" contiene 10.00% de $H_2O$. Una muestra de pulpa húmeda pesa 737.1 g y cuando se calienta para secarla pesa 373.6 g. ¿Cuál es el porcentaje de pulpa secada al aire en la muestra original?

*9-11. La ignición del $MnO_2$ en el aire lo convierte cuantitativamente en $Mn_3O_4$. Una muestra de pirolusita tiene la siguiente composición: $MnO_2$, 80.0%; $SiO_2$ y otros constituyentes inertes, 15.0%; $H_2O$, 5.0%. La muestra se calcina al aire a peso constante. ¿Cuál es el porcentaje de Mn en la muestra calcinada?

*9-12. Una mezcla de sal contiene 60.10% de $UO_3$ [esencialmente como $(NH_4)_2U_2O_7$]. También se encuentra que el 10.00% de la mezcla contiene materias volátiles combinadas y sin combinar (esencialmente $NH_3$ y $H_2O$) y el 29.90% es materia inerte no volátil. ¿Cuál es el porcentaje del elemento U en el material después de calcinación, si las materias volátiles se pierden todas y el U se convierte en $U_3O_8$?

9-13. Una muestra de mineral con $H_2O$ como único constituyente volátil contiene 26.40% de $SiO_2$ y 8.86% de $H_2O$. (*a*) ¿Cuál sería el porcentaje de $SiO_2$ en el material des-

pués de calentar suficientemente para quitar toda el $H_2O$, suponiendo que no ocurre ningún cambio químico? (*b*) ¿Cuál sería el porcentaje de $SiO_2$ si el material calcinado aun mostrara la presencia de 1.10% de $H_2O$?

**9-14.** Un polvo consistente en una mezcla de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ y $SiO_2$ contiene 18.10% de Cu. ¿Cuál sería el porcentaje de S combinado en el material después de eliminar el agua por ignición?

**9-15.** Una mezcla de sal consistente en 98.00% de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ y 2.00% de materia inerte no volátil se va a usar por su contenido de Fe en cierto proceso químico. Durante el almacenaje se pierde algo de agua de cristalización y se necesita incrementar en un 2% el precio de la mezcla para considerar el incremento resultante en el porcentaje del Fe. Calcule el porcentaje de $H_2O$ en la mezcla después de almacenar.

**9-16.** Una muestra de dolomita se analiza como sigue: $SiO_2$, 0.31%; $Al_2O_3$, 0.07%; $Fe_2O_3$, 0.09%; MgO, 21.54%; CaO, 30.52%; $CO_2$, 47.55%. La dolomita se calcina y el material muestra la presencia de 0.80% de $CO_2$. ¿Qué peso de $Mg_2P_2O_7$ podría obtenerse de 0.5000 g del material calcinado?

**9-17.** Un embarque de restos de carne se vende con la especificación de que contiene un mínimo de 55.00% de proteína y un máximo de 10.00% de grasa, si se calcula sobre la base de material seco. El analista del distribuidor encuentra 53.20% de proteína, 9.59% de grasa y 3.60% de $H_2O$. El material absorbe humedad durante el embarque y el analista del destinatario encuentra 50.91% de proteína, 9.31% de grasa y 7.50% de $H_2O$. (*a*) ¿Alguno de los análisis, o ambos, muestran conformidad del material con respecto a las especificaciones? (*b*) Con base en material seco, ¿cuál es la variación porcentual entre los valores de la proteína y entre los dos valores de grasa como se encontraron?

**9-18.** Una muestra de piedra caliza se analiza como sigue: $CaCO_3$, 86.98%; $MgCO_3$, 3.18%; $Fe_2O_3$, 3.10%; $Al_2O_3$, 0.87%; $SiO_2$, 5.66%; $H_2O$, 0.30%; total, 100.09%. El análisis del material calcinado no arroja agua y solamente un 1.30% de $CO_2$. ¿Cuál es el porcentaje del Fe en el material calcinado?

**9-19.** Una muestra de pirolusita se analiza como sigue: $MnO_2$, 69.80%; $SiO_2$ y otros constituyentes inertes, 26.12%; $CO_2$, 1.96%; $H_2O$, 2.15%. Al quemarse en el aire toda, el $H_2O$ y el $CO_2$ se pierden y el $MnO_2$ se convierte en $Mn_3O_4$. Encuentre el porcentaje de Mn en el material calcinado.

**9-20.** Una roca de carbonato se analiza como sigue: CaO, 43.18%; MgO, 8.82%; FeO, 3.10%; $Fe_2O_3$, 1.90%; $SiO_2$, 7.30%; $CO_2$, 33.69%; $H_2O$, 2.00%. Una porción de esta roca se calcina y una muestra del material calcinado muestra un 2.00% $CO_2$ sin contenido de agua. También muestra que el hierro ferroso se ha oxidado completamente. Calcule el porcentaje total de $Fe_2O_3$ y de CaO en el material calcinado.

## 9-3 Cálculo de fórmulas moleculares a partir de análisis químicos

Dado un compuesto de composición desconocida, un análisis químico determinará la proporción en la cual existen los constituyentes del compuesto. Los resultados de tal análisis pueden entonces usarse para calcular la fórmula empírica del compuesto. Así, el análisis de cierta sal da los siguientes resulta-

dos: Zn, 47.96%, Cl, 52.04%. Dividiendo el porcentaje de cada constituyente entre su peso atómico, da el número de átomos gramos de ese constituyente en 100 g del compuesto. En 100 g de la sal de arriba, hay presentes $47.96/65.38 = 0.7335$ átomos gramo de zinc y $52.04/35.46 = 1.468$ átomo gramo de cloro. Estos dos números parecen estar en relación aproximada de 1:2. La fórmula empírica de la sal es por lo tanto $ZnCl_2$ aunque por lo que al análisis de arriba concierne, la fórmula real debería ser $Zn_2Cl_4$, $Zn_3Cl_6$ o cualquier otro múltiplo de la fórmula empírica. En general, es necesaria la determinación del peso molecular de un compuesto para determinar cuál múltiplo de la fórmula empírica dará la fórmula real. Los métodos usuales de establecer pesos moleculares por medio de densidad de vapor, abatimiento del punto de congelación, elevación del punto de ebullición y otros fenómenos fisicoquímicos deben ser ya conocidos para el estudiante, aunque lo siguiente podrá servir como un breve repaso.

Volúmenes iguales de gases bajo idénticas condiciones de temperatura y presión contienen el mismo número de moléculas (Avogadro). Por lo tanto, los pesos moleculares de los gases son proporcionales a sus densidades. Puesto que bajo condiciones estándares de temperatura y presión (0°C y 760 mmHg) un peso gramo molecular de un gas (por ejemplo, 32 g de $O_2$, 28.014 g de $N_2$) ocupan 22.4 litros, un método experimental para determinar el peso molecular de un gas es medir su densidad bajo condiciones conocidas de temperatura y presión y calcular el peso de 22.4 litros del mismo en condiciones estándares. (Véase la sección 31-3.) El peso molecular de un sólido o un líquido también puede determinarse de esta manera, si la sustancia puede convertirse en gas sin descomposición ni cambio en el grado de asociación molecular.

Una sustancia soluble abate el punto de congelación y aumenta el punto de ebullición de un peso definido de un solvente en proporción con el número de moléculas o iones del soluto presente. En el caso de un soluto no ionizado, un peso gramo molecular del soluto disuelto en 1 000 g de agua eleva el punto de ebullición de agua en 0.52°C (o sea, a 100.52°C) y abate el punto de congelación del agua en 1.86°C (o sea, a −1.86°C). En general para soluciones acuosas de solutos no ionizados.

$$\frac{\text{Gramos de soluto}}{\text{Peso m. del soluto}} \times \frac{1{,}000}{\text{g de agua}} \times \begin{cases} 0.52 = \text{elevación del punto de ebullición} \\ 1.86 = \text{abatimiento del punto de congelación} \end{cases}$$

Los solutos ionizados cambian el punto de ebullición o el de congelación de un solvente en un mayor grado debido al mayor número de partículas presentes. Así, el NaCl en concentraciones ordinarias abate el punto de congelación del agua y eleva el punto de ebullición hasta cerca del doble de lo calculado con la fórmula mencionada, debido a la ionización en iones $Na^+$ y $Cl^-$. De igual forma el $CaCl_2$ y el $Na_2SO_4$ dan un efecto alrededor de tres veces mayor que el de un soluto que no se ioniza.

Los solutos disueltos en solventes diferentes del agua muestran un comportamiento análogo en el cual los cambios en los puntos de ebullición y congelación ori-

ginados por un mol de soluto en 1 000 g de solvente tienen valores fijos (pero, por supuesto, diferentes de aquellos valores dados cuando se usa agua como solvente).

La determinación del peso molecular de una sustancia soluble puede hacerse, por tanto, preparando una solución de un peso conocido de ella en un peso conocido de solvente y encontrando la temperatura a la cual hierve la solución o se congela.

**Ejemplo 1** Por análisis, se encuentra que cierto compuesto orgánico contiene 40.00% de carbón, 6.71% de hidrógeno y el resto de oxígeno. Cuando se convierte en gas, tiene una densidad 2.81 veces la del oxígeno a la misma temperatura y presión. ¿Cuál es la fórmula del compuesto?

*Solución*

Peso molecular del compuesto = $2.81 \times 32 = 90$ aproximadamente

En un mol (= 90 g) de compuesto hay

$$\frac{90 \times 0.4000}{12.01} = 3.00 \text{ átomos gramo de C}$$

$$\frac{90 \times 0.0671}{1.008} = 6.00 \text{ átomos gramo de H}$$

$$\frac{90 \times 0.5329}{16.00} = 3.00 \text{ átomos gramo de O}$$

La fórmula del compuesto es $C_3H_6O_3$. *Resp.*

**Ejemplo 2** La butandiona es un líquido amarillo cuyo análisis fue el siguiente: 55.80% de carbón, 7.03% de hidrógeno y 37.17% de oxígeno. Es soluble en agua y la solución no es conductora de electricidad. Una solución acuosa que contiene 10.0 g del compuesto en 100 g de $H_2O$ se congela a −2.16°C. ¿Cuál es la fórmula de la butandiona?

*Solución*

$$\frac{10.0}{\text{p.m.}} \times \frac{1{,}000}{100} \times 1.86 = 2.16$$

Despejando,

$$\text{p.m.} = 86.1$$

En 1 mol (= 86.1 g) de compuesto hay

$$\frac{86.1 \times 0.5580}{12.01} = 4.00 \text{ átomos gramo de C}$$

$$\frac{86.1 \times 0.0703}{1.008} = 6.00 \text{ átomos gramo de H}$$

$$\frac{86.1 \times 0.3717}{16.00} = 2.00 \text{ átomos gramo de O}$$

La fórmula del compuesto es $C_4H_6O_2$. *Resp.*

## 9-4 Cálculo de la fórmula empírica de un mineral

El cálculo de las fórmulas moleculares desempeña un importante papel en el análisis de los minerales naturales. Un análisis cuidadoso proporciona un medio para establecer la fórmula empírica de un mineral con alto grado de pureza, aunque normalmente su fórmula real es imposible de determinar por métodos fisicoquímicos ordinarios, puesto que los minerales no pueden vaporizarse o disolverse sin cambio. El método de cálculo es semejante al de los ejemplos precedentes, excepto que los constituyentes de un mineral se expresan, en general, en función de sus óxidos. Si el porcentaje de cada constituyente se divide entre su peso molecular, se obtiene el número de moles (pesos gramo moleculares) de ese constituyente en 100 g del mineral. A partir de las relaciones del número de moles de los diversos constituyentes así obtenidos, puede determinarse la fórmula del mineral. Debe recordarse, sin embargo, que los métodos analíticos están sujetos a errores. Es difícil esperar que el número de moles de los diversos constituyentes, como se determinaron analíticamente, esté exactamente en una relación de números enteros pequeños, aunque en la molécula real (excepto en casos de isomorfismo, que se analizan más adelante) las relaciones molares son de pequeños números enteros. En muy pocos casos, debe usarse cierto criterio para determinar, a partir del análisis, las verdaderas relaciones molares de los constituyentes en la molécula. Una regla de cálculo es muy útil para este propósito, ya que con dos cifras en la regla pueden verse todas las relaciones posibles.

**Ejemplo 1** El análisis de cierto material da los siguientes resultados:

$$\begin{aligned} Al_2O_3 &= 38.07\% \\ K_2O &= 17.70\% \\ CaO &= 10.46\% \\ SiO_2 &= 33.70\% \\ \hline & 99.93\% \end{aligned}$$

¿Cuál es la fórmula empírica del mineral?

*Solución* En 100 g de mineral se encuentran presentes

$$\frac{38.07}{Al_2O_3} = \frac{38.07}{102.0} = 0.3732 \text{ moles de } Al_2O_3$$

$$\frac{17.70}{K_2O} = \frac{17.70}{94.20} = 0.1879 \text{ moles de } K_2O$$

$$\frac{10.46}{CaO} = \frac{10.46}{56.08} = 0.1865 \text{ moles de } CaO$$

$$\frac{33.70}{SiO_2} = \frac{33.70}{60.08} = 0.5609 \text{ moles de } SiO_2$$

Se ve que los moles de estos constituyentes están suficientemente cerca de la relación 2:1:1:3 para quedar dentro de los límites del error experimental. La molécula está formada de $2Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_3$ y puede escribirse $K_2CaAl_4Si_3O_{14}$. *Resp.*

## 9-5 Cálculo de la fórmula de un mineral que muestra reemplazamiento isomórfico

En el cálculo de fórmulas en que los minerales muestran reemplazamiento isomórfico, es decir, reemplazamiento parcial de un constituyente por uno o más constituyentes que tienen las mismas propiedades generales, se presentan algunas complicaciones. Sucede que, debido a diversos grados de reemplazamiento, muestras de la misma clase de material, obtenido de diferentes localidades, con frecuencia muestran análisis cuyos resultados numéricos aparentemente no concuerdan entre sí.

Como regla general, un constituyente sólo puede ser reemplazado por otro del mismo tipo y valencia. Así, el $Fe_2O_3$ a menudo es reemplazado en parte o totalmente por el $Al_2O_3$, y viceversa. El CaO puede ser reemplazado por MgO, MnO, FeO, etc. A veces hay excepciones, pero, para propósitos de cálculo, normalmente puede hacerse esta suposición. Puesto que el reemplazamiento isomórfico no se presenta en una proporción definida, se infiere que las cantidades molares de los constituyentes en tales minerales no necesariamente guardan una relación sencilla entre sí. Por otra parte, si el constituyente B reemplaza parcialmente el constituyente A, puesto que las valencias son las mismas, la *suma* de las cantidades molares de A y B serían las mismas que las de A si no hubiese sido reemplazada. En consecuencia, cuando las cantidades molares de los constituyentes de un mineral no guardan ninguna relación simple entre sí, las cantidades de los constituyentes del mismo tipo deben combinarse en un esfuerzo para obtener *sumas* que sí existen en relaciones simples de números enteros.

**Ejemplo 1** Cierto mineral da el siguiente análisis:

$$\begin{aligned} Al_2O_3 &= 20.69\% \\ Fe_2O_3 &= \phantom{0}7.03\% \\ CaO &= 27.71\% \\ SiO_2 &= 44.55\% \\ \hline & 99.98\% \end{aligned}$$

¿Cuál es su fórmula empírica?

*Solución* Se encuentra que el número de moles de cada constituyente en 100 g de mineral es:

$$\left.\begin{aligned} \frac{20.69}{Al_2O_3} &= 0.2028 \text{ moles de } Al_2O_3 \\ \frac{7.03}{Fe_2O_3} &= 0.0440 \text{ moles de } Fe_2O_3 \end{aligned}\right\} = 0.2468 \text{ moles}$$

$$\frac{27.71}{CaO} = 0.4941 \text{ moles de } CaO$$

$$\frac{44.55}{SiO_2} = 0.7414 \text{ moles de } SiO_2$$

Sólo cuando las cantidades molares de los primeros dos constituyentes están combinadas, se encuentra que todos los resultados numéricos están en relación simple entre sí; ésta es aproximadamente de 1:2:3. Esto demuestra

un reemplazamiento isomórfico entre el $Fe_2O_3$ y el $Al_2O_3$; por tanto, la fórmula del mineral puede escribirse así:

$$(Al,Fe)_2O_3 \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$$

o

$$Ca_2(Al,Fe)_2Si_3O_{11} \qquad \textit{Resp.}$$

## PROBLEMAS

*9-21. A partir de la siguiente composición porcentual de la etilamina, calcule su fórmula empírica: C = 53.28%; H = 15.65%; N = 31.07%.

*9-22. Calcule la fórmula empírica del compuesto que tiene la siguiente composición: Ca = 23.57%; H = 2.37%; P = 36.43%; O = 37.63%.

*9-23. Calcule la fórmula empírica de un compuesto orgánico que tiene la siguiente composición: C = 68.85%; H = 4.95%; O = 26.20%.

9-24. Demuestre que el siguiente análisis de la dietilhidrazina concuerda con la fórmula $(C_2H_5)_2:N \cdot NH_2$; C = 54.50%; H = 13.74%; N = 31.80%; total = 100.04%.

*9-25. Encuentre la fórmula molecular de un compuesto que tiene un peso molecular de aproximadamente 90 y la siguiente composición: C = 26.68%; H = 2.24%; O = 71.08%.

*9-26. Cierto compuesto de C y O tiene, aproximadamente, un peso molecular de 290 y mediante un análisis se encuentra que contiene casi exactamente 50% en peso de cada constituyente. ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?

*9-27. (*a*) ¿Cuál es el peso molecular de un compuesto, si 0.0850 g del mismo disueltos en 10.0 g de $H_2O$ dan una solución no conductora de electricidad, la cual se congela a −0.465°C? (*b*) ¿Cuál es la fórmula molecular de la sustancia, si ésta contiene 5.93% de H y 94.07% de O?

*9-28. Cierto compuesto orgánico que no está ionizado en solución contiene 48.64% de C, 43.19% de O y el resto, H. Una solución de 7.408 g del sólido en 100 g de $H_2O$ hierve a 100.52°C. ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?

*9-29. El análisis de cierto compuesto gaseoso muestra un 87.42% de N y 12.58% de H y se encuentra que su densidad es esencialmente la misma que la del $O_2$ a la misma temperatura y presión. ¿Cuál es la fórmula del compuesto?

*9-30. Cierto compuesto orgánico contiene, aproximadamente, 60.0% de C, 5.0% de H y 35.0% de N. Una solución de 20.0 g del compuesto, en 300 g de $H_2O$, no conduce la electricidad y se congela a −1.55°C. ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?

*9-31. Cierto compuesto que no está ionizado en solución contiene sólo C, H y O. La combustión en $O_2$ de una muestra de 1.200 g produce 1.759 g de $CO_2$ y 0.720 g de $H_2O$. Una solución de 8.10 g de la sustancia en 150 g de $H_2O$ hierve a 100.156° C. (*a*) ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto? (*b*) ¿A qué temperatura se congela la solución?

*9-32. A cierta temperatura y presión, 250 ml de cierto gas, que consiste de 90.28% de Si y 9.72% de H, tiene aproximadamente el mismo peso que 555 ml de $N_2$ a la misma temperatura y presión. ¿Cuál es la fórmula molecular del gas?

*9-33. Cuando 0.500 g de cierto hidrocarburo se quema en $O_2$, se forman 0.2816 g de $H_2O$ y 1.717 g de $CO_2$. Cuando cierto peso de este compuesto se vaporiza, se encuentra que tiene casi exactamente la cuarta parte del volumen que el volumen del mismo peso de $O_2$ en las mismas condiciones de temperatura y presión. ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?

*9-34. ¿Cuál es la fórmula molecular del índigo, si su peso molecular es, aproximadamente, 260 y su composición porcentual es como sigue: C = 73.28%; H = 3.84%; O = 12.20%; N = 10.68%?

*9-35. El análisis de cierto mineral da los siguientes resultados: $H_2O$ = 4.35%; CaO = 27.18%; $Al_2O_3$ = 24.80%; $SiO_2$ = 43.70%. Encuentre la fórmula empírica del mineral.

9-36. La composición del material vivianita es como sigue: $P_2O_5$ = 28.3%; FeO = 43.0%; $H_2O$ = 28.7%. Determine las relaciones molares y demuestre que se apegan a la fórmula $Fe_3P_2O_8 \cdot 8H_2O$.

*9-37. ¿Cuál es la fórmula empírica de cierto silicato, si su composición es como sigue: $K_2O$ = 21.53%; $Al_2O_3$ = 23.36%; $SiO_2$ = 55.06%?

*9-38. Cierto compuesto contiene sólo los constituyentes CaO, $Na_2O$ y $SO_3$. Los porcentajes de estos constituyentes están, más o menos, en la relación 9.05:10.0:25.8. ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto?

*9-39. ¿Cuál es la fórmula empírica de un carbonato cúprico básico simple que contiene 57.48% de Cu y 8.15% de $H_2O$?

*9-40. El mineral bismutito es un carbonato básico de Bi y el análisis de cierta muestra indica la siguiente composición: $CO_2$ = 6.36%; $Bi_2O_3$ = 89.74%; $H_2O$ = 3.90%. Calcule la fórmula empírica.

*9-41. ¿Cuál es la fórmula empírica de un silicato que dio el siguiente análisis: CaO = 24.72%; MgO = 11.93%; FeO = 10.39%; $SiO_2$ = 53.01%?

*9-42. Un silicato tiene el siguiente análisis: $H_2O$ = 17.22%; CaO = 8.22%; $Na_2O$ = 0.76%; $Al_2O_3$ = 16.25%; $SiO_2$ = 57.48%. Si existen 2/3 del $H_2O$ como agua de cristalización, ¿cuál es la fórmula empírica?

*9-43. Determine la fórmula empírica de un mineral a partir del siguiente análisis: MnO = 46.36%; CaO = 6.94%; $SiO_2$ = 46.75%.

*9-44. El análisis de muestras de microclina y albita se da en seguida. Demuestre que estos minerales son del mismo tipo y de la fórmula empírica general. Suponga que los porcentajes de $SiO_2$ y $Al_2O_3$ son los más seguros.

| *Microclina* | *Albita* |
|---|---|
| $Na_2O$ = 1.51% | $Na_2O$ = 10.10% |
| $K_2O$ = 14.76% | $K_2O$ = 1.80% |
| $Al_2O_3$ = 18.45% | CaO = 0.38% |
| $SiO_2$ = 65.27% | $Al_2O_3$ = 19.30% |
| 99.99% | $SiO_2$ = 68.37% |
| | 99.95% |

*9-45. Calcule la fórmula empírica de la axinita a partir del análisis siguiente: $H_2O$ = 1.58%; CaO = 19.63%; FeO = 9.54%; MnO = 3.01%; $Al_2O_3$ = 17.92%; $B_2O_3$ = 6.12%; $SiO_2$ = 42.23%; total = 100.03%.

*9-46. Calcule la fórmula empírica del mineral biotita a partir del análisis: $H_2O$ = 1.10%; FeO = 9.60%; $Al_2O_3$ = 22.35%; $K_2O$ = 14.84%; MgO = 12.38%; $SiO_2$ = 39.66%; total = 99.93%.

9-47. ¿Cuál es la fórmula empírica de un compuesto con la siguiente composición: K = 38.69%; H = 0.50%; As = 37.06%; O = 23.75%?

9-48. El análisis de un compuesto orgánico dio los siguientes resultados: C = 60.87%; H = 4.38%; O = 34.75%. Calcule la fórmula empírica del compuesto.

9-49. Se encuentra que un ácido orgánico tiene un peso molecular de, aproximadamente, 160 y con la siguiente composición: C = 57.84%, H = 3.64%; O (por diferencia) = 38.52%. ¿Cuál es la fórmula molecular del ácido?

9-50. Calcule la fórmula empírica del compuesto con la siguiente composición: Sb = 49.88%; O = 6.55%; Cl = 43.57%.

9-51. El metaformaldehído contiene 40.00% de C, 6.71% de H y 53.29% de O. Una solución de 10.01 g del compuesto, en 250 g de $H_2O$ se congela a −0.827°C y no conduce la electricidad. ¿Cuál es la fórmula molecular del metaformaldehído?

9-52. El glicol no se ioniza en solución acuosa, tiene un peso molecular de, aproximadamente 62 y contiene 38.70% de C, 9.74% de H y 51.56% de O. (*a*) ¿Cuál es su fórmula molecular? (*b*) ¿Cuál sería el punto de congelación y el punto de ebullición (a 1 atm) de una solución acuosa preparada disolviendo 50 g de glicol en 500 ml de $H_2O$?

9-53. Cierto derivado del benceno contiene solamente C, H y N y no se ioniza en solución acuosa. El análisis del compuesto muestra 58.51% de C y 7.37% de H. Una solución de 30.0 g del compuesto en 150 g de $H_2O$ se congela a −3.02°C. ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?

9-54. Cierto hidrocarburo contiene 79.89% de C y una densidad aproximadamente 1.07 veces la del $N_2$ a la misma temperatura y presión. ¿Cuál es la fórmula molecular del hidrocarburo?

9-55. Una muestra de cierto compuesto de C, H y O pesa 2.000 g y después de la combustión en $O_2$ produce 2.837 g de $CO_2$ y 1.742 g de $H_2O$. Una solución de 2.150 g del compuesto en 50.0 g de $H_2O$ no es conductora y se congela a −1.288°C. (*a*) ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto? (*b*) ¿A qué temperatura hervirá la solución?

9-56. En condiciones estándares, un litro de cierto compuesto gaseoso de B y H pesa 2.38 g. Cuando se calienta 1.00 g de este compuesto, se descompone totalmente en B y $H_2$ y este último tiene un volumen de 2.10 litros en condiciones estándares. Encuentre la fórmula del hidruro de boro.

9-57. Cierto gas está compuesto de 46.16% de C y 53.84% de N. Su densidad es, aproximadamente, de 1.80 veces la del aire a la misma temperatura y presión. ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto? (El aire es esencialmente 80% de $N_2$ y 20% de $O_2$.)

**9-58.** Calcule la fórmula de un compuesto de C, H, N y O a partir de los datos siguientes: peso molecular aproximado = 140. La descomposición de una muestra que pesa 0.2000 g da 32.43 ml de $N_2$, medidos en condiciones estándares. El mismo peso de la muestra en combustión en $O_2$ produce 0.3823 g de $CO_2$ y 0.0783 g de $H_2O$.

**9-59.** ¿Cuál es la fórmula empírica de un mineral que contiene en combinación 3.38% $H_2O$, 19.14% $Al_2O_3$, 21.06% CaO, y 56.42% $SiO_2$?

**9-60.** El zircón es un silicato de Zr(IV) que contiene 32.78% de $SiO_2$. ¿Cuál es su fórmula empírica?

**9-61.** El análisis de cierto tungstato da los siguientes valores: $WO_3$ = 76.51%; FeO = 9.56%; MnO = 13.98%. Encuentre la fórmula empírica.

**9-62.** La calamina es un silicato de zinc básico de la siguiente composición: ZnO = 67.57%; $H_2O$ = 7.48%; $SiO_2$ = 24.95%. Calcule su fórmula empírica.

**9-63.** Se encuentra que un silicato de la siguiente composición tiene el 85% de su $H_2O$ en forma de agua de cristalización: $H_2O$ = 7.70%; $K_2O$ = 28.21%; CaO = 20.39%; $SiO_2$ = 43.70%. ¿Cuál es su fórmula empírica?

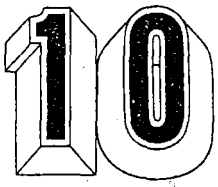
**9-64.** Una muestra de cierto silicato con H, K, Mg y Al, que pesa 1.2000 g, produce los siguientes compuestos: 0.0518 g de $H_2O$, 0.3984 g de $KClO_4$, 0.9600 g de $Mg_2P_2O_7$ y 0.1466 g de $Al_2O_3$. ¿Cuál es la fórmula empírica del mineral?

**9-65.** A partir de los siguientes datos obtenidos del análisis de un silicato de Na, K y Al calcule la composición porcentual de la muestra y determine la fórmula empírica del mineral, omitiendo el Ca de la fórmula: muestra tomada = 1.3670 g; sílica obtenida = 0.9014 g; $Al_2O_3$ obtenido = 0.2549 g; CaO obtenido = 0.0110 g; KCl + NaCl obtenido = 0.3374 g; $K_2PtCl_6$ obtenido = 0.6806 g.

**9-66.** Encuentre la fórmula empírica de un silicato con la siguiente composición: $H_2O$ = 0.83%; $K_2O$ = 1.69%; $Na_2O$ = 4.98%; MnO = 18.00%; FeO = 2.53%; $Al_2O_3$ = 5.66%; $Fe_2O_3$ = 14.21%; $SiO_2$ = 52.10%.

# TERCERA PARTE

## Análisis Volumétrico



# Calibración de Instrumentos de Medición

## 10-1 Instrumentos de medición en análisis volumétrico

El principio del análisis volumétrico difiere del análisis gravimétrico en que, en vez de aislar y pesar un producto de una reacción en el cual interviene directa o indirectamente la sustancia deseada, se mide el volumen de un reactivo que se requiere para originar una reacción directa o indirecta con esa sustancia. Del volumen del reactivo y de su concentración, se calcula el peso de la sustancia.

Puesto que en el análisis volumétrico se usan relaciones de volúmenes exactos, es esencial primero adoptar un estándar definido para una unidad de volumen y después calibrar todos los instrumentos de medición para cumplir con ese estándar. Los instrumentos de medición utilizados con mayor frecuencia son buretas, pipetas y matraces de medición y los métodos experimentales para calibrarlos pueden encontrarse en cualquier libro de referencia estándar sobre análisis cuantitativo.

## 10-2 Cálculo del volumen real

Un *litro* es el volumen ocupado por un kilogramo de agua a la temperatura de su máxima densidad (aproximadamente 4 °C). Un *mililitro* (ml) es 1/1 000 litros. Un *centímetro cúbico* (cc) es el volumen ocupado por un cubo de un centímetro por lado. Un litro contiene 1 000.027 . . . cc. Al calibrar un recipiente, puesto que el contenido cúbico del mismo que contiene al agua por pesarse varía con la temperatura, es evidente que la temperatura del recipiente debe estar incluida en las especificaciones. La Bureau of Standards (Oficina de Normas), en vez de tomar la temperatura correspondiente de 4 °C, ha aceptado la de 20 °C como *temperatura normal*.

Para que un frasco contenga un *litro real*, debe estar marcado de tal manera, que a 20 °C su capacidad sea igual que el volumen de agua que a 4 °C pese 1 kg en el vacío. A partir de la densidad del agua a diferen-

tes temperaturas (tabla 6, Apéndice), el coeficiente de expansión cúbica del vidrio (0.000026) y de la relación existente entre el peso de una sustancia en el aire y en el vacío (sección 7-3), es posible calcular la cantidad de agua por pesarse en un recipiente para que ocupe un litro real a cualquier temperatura dada.

**Ejemplo 1** ¿Qué cantidad de agua debe pesarse al aire con pesas de latón, de tal forma que cuando se pone en un frasco a la misma temperatura y bajo presión barométrica normal ocupe 1 litro real a 20 °C?

*Solución*

Densidad del agua a 25 °C = 0.99707 (tabla 6).

A 4 °C y en el vacío, 1 000 g de agua ocupan 1 litro real.

A 25 °C y en el vacío, 1 000 × 0.99707 g de agua ocupan 1 litro real.

A 25 °C y al aire, el peso del agua se encuentra sustituyendo en la fórmula

$$W^0 = W + \left(\frac{W}{d} - \frac{W}{d'}\right)a$$

y resolviendo para $W$ (véase la sección 7-3).

Entonces,

$$997.07 = W + \left(\frac{W}{0.99707} - \frac{W}{8.0}\right)0.0012$$

Puesto que el término a la derecha del signo más requiere sólo dos cifras significativas, es suficientemente exacto escribir

$$997.07 = W + \left(\frac{1{,}000}{1.0} - \frac{1{,}000}{8.0}\right)0.0012$$

de donde

$$W = 996.02 \text{ g}$$

Teóricamente, para contener un litro real, el frasco debe estar a 20 °C y, sin embargo, contener este peso de agua a 25 °C. Realmente la temperatura del frasco también es a 25 °C. Por tanto, se ha expandido, el contenido cúbico es mayor y el volumen del litro real también es mayor. El coeficiente de expansión cúbica del vidrio es de 0.000026 y el incremento en volumen de 20 a 25 °C es $1{,}000 \times 0.000026(25 - 20) = 0.13$ ml. Este volumen está representado por $0.13 \times 0.99707 = 0.13$ g de agua. El peso requerido de agua es, por tanto,

$$996.02 + 0.13 = 996.15 \text{ g} \qquad \textit{Resp.}$$

Ahora puede escribir una fórmula general para calcular el peso de agua requerido para un litro real.

$$W = \frac{1{,}000 \times d}{1 + \frac{a}{d} - \frac{a}{d'}} + [1{,}000 \times d \times c(t - 20)]$$

donde $W$ = peso de agua requerido para 1 litro real, g
$t$ = temperatura del frasco y del agua, °C
$d$ = densidad del agua a $t$°
$a$ = peso de 1 ml de aire bajo condiciones dadas, g
$d'$ = densidad de las pesas de la balanza
$c$ = coeficiente de expansión cúbica del recipiente

(Los valores de estos últimos tres términos son, en general, 0.0012, 8.0 y 0.000026, respectivamente.)

La corrección para la expansión o contracción del recipiente es, en cada caso, pequeña, comparada con la cantidad a la cual se suma. Consecuentemente, sólo es necesario utilizar un valor aproximado, con dos o tres cifras significativas. Y en el caso de instrumentos con un contenido de 50 ml o menor y para pequeñas diferencias en temperatura, esta corrección puede despreciarse normalmente.

Utilizando la tercera columna de la tabla 6, los cálculos como el mencionado pueden simplificarse. Esta columna da el peso de 1 ml de agua a una temperatura dada cuando la pesada se hace en el aire, con pesas de latón y el agua está en un recipiente de vidrio. En otras palabras, las correcciones por expansión del vidrio y por conversión al vacío están incorporadas en los valores dados. Se ve, por ejemplo, que la respuesta a dicho problema se encuentra directamente multiplicando por 1 000 el peso de 1 ml de agua a 25 °C bajo las condiciones especificadas.

$$0.99615 \times 1\,000 = 996.15 \text{ g} \qquad \textit{Ans.}$$

## PROBLEMAS

*10-1. Calcule el número de g de agua a 18 °C y 760 mm de presión que deben pesarse en un frasco tarado con pesas de latón, para que el frasco pueda marcarse con 250.00 ml.

*10-2. Un frasco, marcado con toda exactitud para contener un litro real, se llena hasta la marca con agua a 15 °C y la temperatura del agua se eleva a 25 °C. Si el cuello del frasco tiene un diámetro interior de 15.0 mm, ¿a cuántos ml sobre la marca se encuentra ahora el nivel del agua?

*10-3. (*a*) Al calibrar un frasco para contener 500.00 ml, si el agua se pesa en el aire a 26 °C con pesas de latón, ¿qué porcentaje de error se habrá introducido en el peso necesario de agua si la expansión del vidrio fuese despreciada? (*b*) ¿Qué peso de agua debe tomarse?

*10-4. ¿Cuál es el volumen real de un frasco que contiene 746.24 g de agua a 30 °C cuando se pesa al aire con pesas de latón?

*10-5. Un frasco está exactamente marcado para contener un litro real y el diámetro interior del cuello del frasco es de 16.0 mm. Si 996.00 g de agua se pesan al aire con pesas de latón a 20 °C y se introducen en el frasco a esa temperatura, ¿qué tan arriba o abajo de la marca quedará el menisco del agua?

10-6. Para calibrar un frasco para contener un litro real a 20 °C, ¿cuántos g de agua a 31 °C y 760 mm de presión deben pesarse dentro del frasco al aire, con pesas de latón?

10-7. (*a*) Para calibrar un frasco para contener $\frac{1}{2}$ litro real utilizando agua a 30 °C, ¿qué porcentaje de error se introduciría al despreciar la expansión del vidrio, en el cálculo del peso requerido de agua? (*b*) ¿Qué peso de agua debería tomarse?

10.8. ¿Cuál es el volumen real de un frasco que contiene 398.70 g de agua a 26 °C cuando se pesa al aire con pesas de latón?

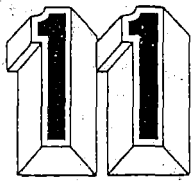
10-9. Una pipeta se marca para contener 100 ml, de acuerdo con el estándar para el litro real. Se llena con agua a 12 °C. ¿Cuánto pesaría el agua al aire o presión barométrica normal, con pesas de oro?

10-10. El diámetro interior del cuello de un frasco es de 14 mm y el frasco contiene 498.00 g de agua a 28 °C pesados al aire con pesas de latón. ¿A qué distancia arriba o abajo del menisco del agua debe colocarse la marca para que represente un volumen de 500.00 ml de acuerdo con el estándar para el litro real?

10-11. Una bureta de 50 ml se calibra pesando en el aire (con pesas de latón) el agua introducida a intervalos de 10 ml en las graduaciones. Calcule, a partir de los datos siguientes, el volumen real de solución que la bureta proporcionará entre cada intervalo de 10 ml, el volumen total real proporcionado entre las marcas de 0 y 50 ml y elabore una gráfica que muestra la corrección que debe aplicarse a la lectura de la bureta para obtener el volumen real en cualquier titulación en donde la bureta se llena inicialmente hasta la marca 0 (temperatura del agua = 25 °C).

| *Intervalos de graduación ml* | *Peso del agua obtenido, g* |
|---|---|
| 0.03 - 10.07 | 10.04 |
| 10.07 - 19.93 | 9.84 |
| 19.93 - 29.97 | 10.07 |
| 29.97 - 40.03 | 10.06 |
| 40.03 - 49.96 | 9.94 |

Si esta bureta se usa en una titulación y las lecturas inicial y final son 0.11 y 46.38 respectivamente, ¿qué volumen de solución se ha entregado realmente?



# Métodos de Neutralización (Acidimetría y Alcalimetría)

## 11-1 Divisiones del análisis volumétrico

Se acostumbra dividir las reacciones del análisis volumétrico en cuatro grupos, a saber:

1. Métodos de neutralización (acidimetría y alcalimetría)
2. Métodos de oxidación y reducción (redox)
3. Métodos de precipitación
4. Métodos de formación de complejos

En las secciones 4-7 y 4-8 los principios que rigen el uso de equivalentes, miliequivalentes y soluciones normales se tomaron de un modo general. En éste y en los capítulos que siguen, estos principios se revisan, se desarrollan y se aplican a los cuatro tipos de análisis volumétricos mencionados.

## 11-2 Pesos equivalentes en los métodos de neutralización

La reacción fundamental de acidimetría y alcalimetría es la siguiente:

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

es decir, la neutralización de un ácido por una base o la neutralización de una base por un ácido.

El peso equivalente gramo de una sustancia que actúa como un ácido es el peso de ella, que equivale en potencia total de neutralización a un átomo gramo de hidrógeno (1.008 g) como iones hidrógeno. El peso equivalente gramo de una sustancia que actúa como base es el peso de ella que neutralizará a un átomo gramo de iones hidrógeno (o su equivalente en potencia total de neutralización a 17.008 g de iones hidroxilo).

Una solución normal de un ácido o una base contiene un peso equivalente gramo del ácido o de la base en un litro de solución o un peso miliequivalente gramo en un mililitro de solución (véase también la sección 4-7).

Cuando el ácido clorhídrico reacciona como un ácido, el peso molecular gramo (36.46 g) de cloruro de hidrógeno aporta para la neutralización de cualquier base 1 átomo gramo (1.008 g) de hidrógeno reaccionante. De acuerdo con la definición, el valor de 36.46 g constituye el peso equivalente gramo del cloruro de hidrógeno y un litro de solución que contenga esta cantidad es una solución normal del ácido. En este caso, la solución normal y la solución molar son idénticas. Por otro lado, la cantidad de sulfato de hidrógeno que se requiere para aportar en la reacción un peso atómico gramo de hidrógeno es sólo la mitad del peso molecular gramo, o sea, $H_2SO_4/2 = 49.04$ g y una solución normal de $H_2SO_4$ contiene 49.04 g de sulfato de hidrógeno por litro de solución. Una solución molar de ácido sulfúrico es, por tanto, 2 *N* y contiene 2 pesos equivalentes gramo/litro ó 2 pesos miliequivalentes gramo/ml.

El ácido acético, $HC_2H_3O_2$ contiene cuatro átomos de hidrógeno en su molécula, pero cuando el compuesto actúa como ácido, sólo uno de estos hidrógenos queda en reacción activa; así,

$$HC_2H_3O_2 + OH^- \longrightarrow C_2H_3O_2^- + H_2O$$

Consecuentemente, $HC_2H_3O_2/1 = 60.05$ g de ácido acético constituye el peso equivalente gramo y la solución normal contiene este peso de ácido en un litro, ó 0.06005 g de ácido acético por ml.

El hidróxido de sodio se neutraliza como sigue:

$$(Na^+)OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O\ (+Na^+)$$

NaOH/1, ó 40.00 g, de hidróxido de sodio constituye 1 peso equivalente gramo del álcali, porque esa cantidad aportará 17.008 g de iones hidroxilo en un proceso de neutralización y reaccionará, por tanto, con 1 átomo gramo (1.008 g) de iones hidrógeno. En consecuencia, un peso de 40.00 g de hidróxido de sodio en un litro de solución representa la solución normal. Cuando el óxido de calcio se usa como base, cada molécula gramo reacciona con dos átomos gramo de hidrógeno; así

$$CaO + 2H^+ \longrightarrow Ca^{++} + H_2O$$

o $CaO/2 = 28.04$ g de óxido de calcio se necesitan para incluir en la reacción 1 átomo gramo de hidrógeno. En consecuencia, 28.04 g de óxido de calcio constituyen el peso equivalente gramo en este caso.

En general, si la ecuación que representa la neutralización de una sustancia básica X con un ácido es

$$aX + bH^+ \longrightarrow \text{productos}$$

y si la ecuación que representa la neutralización de una sustancia ácida con una base es

$$aX + bOH^- \longrightarrow \text{productos}$$

el peso miliequivalente de X en cualquier caso es

$$\frac{a \times \text{peso formular de X}}{b \times 1{,}000}$$

La potencia neutralizadora total no debe confundirse con el grado de ionización. Volúmenes iguales de soluciones normales de ácido clorhídrico y de ácido acético tienen la misma potencia neutralizadora total, pero los ácidos tienen muy diferentes grados de ionización. En otras palabras, el peso equivalente se basa en la potencia neutralizadora y no en la "fuerza" relativa o grado de ionización.

## PROBLEMAS

*11-1. ¿Cuál es el peso equivalente gramo de cada uno de los ácidos siguientes, suponiendo que hay neutralización completa, a menos que se especifique lo contrario: (*a*) $KHSO_4$, (*b*) $H_2SeO_4$, (*c*) $N_2O_5$, (*d*) $B_2O_3$ (que reacciona con NaOH para formar $H_2BO_3^-$), (*e*) $As_2O_5$ (que reacciona con una base para formar $HAsO_4^=$), (*f*) $CrO_3$?

*11-2. ¿Cuál es el peso miliequivalente de cada una de las siguientes bases, suponiendo que hay neutralización completa en cada caso: (*a*) ZnO, (*b*) $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, (*c*) $Pb_2(OH)_2CO_3$, (*d*) $NH_3$, (*e*) $Tl_2O$?

*11-3. (*a*) ¿Cuál es el peso miliequivalente gramo del $K_2CO_3$ en la reacción $K_2CO_3 + HCl \longrightarrow KHCO_3 + KCl$? (*b*) ¿Cuál es el peso equivalente gramo del $H_3PO_4$ en la reacción $H_3PO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$? (*c*) ¿Cuál es el peso equivalente del $Al_2O_3$ en la reacción $Al_2O_3 \cdot xH_2O + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + (3 + x)H_2O$?

*11-4. ¿Cuántos gramos de ácido oxálico, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, se requieren para hacer (*a*) un litro de solución molar, (*b*) 400.0 ml de solución 0.5000 *N*? ¿Qué peso de CaO se necesita para la preparación de: (*c*) 500.0 ml de $Ca(OH)_2$ 0.01000 *M*, (*d*) 30.63 ml de $Ca(OH)_2$ *N*/100?

*11-5. El ácido fórmico, HCOOH, es monobásico, que está ionizado al 3.2% en solución 0.20 *N*. ¿Qué peso de ácido puro debe disolverse en 250.0 ml para preparar una solución 0.2000 *N*?

*11-6. ¿Cuál es la normalidaid como ácidos y como bases de las siguientes soluciones: (*a*) ácido sulfuroso, que contiene 6.32 g de $SO_2$ por litro, (*b*) hidróxido de amonio, que contiene 17.5 g de $NH_3$ en 480 ml, (*c*) tetroxalato de potasio 0.1000 *M*, $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, suponiendo reposición de todos los hidrógenos disponibles?

*11-7. Una solución de $H_2SO_4$ tiene una gravedad específica de 1.100 y 15.71% de $H_2SO_4$ en peso. (*a*) ¿Cuál es la normalidad de la solución? (*b*) ¿Cuántos pesos equivalentes gramo de $SO_3$ combinado están presentes en 750 ml de la solución?

11-8. Suponiendo neutralización completa en cada caso, exprese los pesos equivalentes de las siguientes sustancias, cuando actúan como ácidos y como bases: (*a*) $Li_2O$, (*b*) $N_2O_3$, (*c*) $Fe_2O_3$, (*d*) $C_6H_5COOH$ (ácido benzoico), (*e*) $KHC_4H_4O_6$ (bitartrato de potasio), (*f*) $Tl_2CO_3$.

11-9. ¿Cuál es el peso miliequivalente gramo de $P_2O_5$ en un proceso de neutralización en el cual los productos finales son iones $HPO_4^=$?

11-10. El ácido cloroacético, $CH_2Cl \cdot COOH$ (peso molecular = 94.50), es monobásico, con una constante de ionización de $1.6 \times 10^{-3}$. ¿Cuántos g del ácido deben disolverse en 300.0 ml para preparar una solución 0.5000 *N*?

11-11. ¿Cuántos g de tetroxalato de potasio ($KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) deben disolverse en agua y diluirse a 780 ml para hacer una solución 0.05100 *N* para usarse como ácido?

11-12. (*a*) ¿Cuál es la normalidad de una solución de $H_2SO_4$ que tiene una gravedad específica de 1.839? (*b*) Si 75.0 ml de una solución de HCl, que contiene 20.01% de cloruro de hidrógeno en peso, se diluyen hasta tener 900 ml, ¿cuál es la normalidad del ácido resultante? (Véanse las tablas del Apéndice.)

11-13. Una solución de hidróxido de bario 0.0500 *N* se debe preparar a partir de cristales de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ que han perdido parte del agua de cristalización. ¿Cómo puede hacerse la solución si no hay reactivos estandarizados disponibles? Establezca específicamente el tratamiento dado y el peso y volumen utilizados (*guía:* Hay ignición.)

## 11-3 Normalidad de una solución preparada mezclando componentes similares

Cuando varios componentes similares se mezclan y se disuelven en agua, la normalidad de la solución resultante se determina calculando el número total de pesos equivalentes presentes en un litro de solución.

**Ejemplo 1** Si 3.00 g de KOH sólido y 5.00 g de NaOH sólido se mezclan, se disuelven en agua y la solución se lleva a 1,500 ml, ¿cuál es la normalidad de la solución como base?

*Solución* El número de pesos equivalentes (véase la nota al pie, sección 4-7) del KOH en 1,500 ml es $\frac{3.00}{\text{KOH}} = \frac{3.00}{56.10}$. En un litro hay $\frac{3.00}{56.10} \times \frac{1\,000}{1\,500} = 0.0356$ pesos equivalentes de KOH. En un litro de solución también hay $\frac{5.00}{40.00} \times \frac{1\,000}{1\,500} =$ 0.0833 pesos equivalentes de NaOH. Un total de 0.0356 + 0.0833 = 0.1189 pesos equivalentes de base en un litro hacen la solución 0.1189 *N* como base.

*Resp.*

11.4 11.5 11.6 11.7

PROBLEMAS

*11-14. ¿Cuál es la normalidad de una solución alcalina hecha disolviendo 6.73 g de NaOH (99.5% de NaOH, 0.5% de $H_2O$) y 9.42 g de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ en agua y diluyendo hasta 850 ml?

*11-15. Si se mezclan 50.00 ml de solución de ácido sulfúrico (gravedad específica 1.420) y 50.00 ml de solución de $H_2SO_4$ (con 95.60% de sulfato de hidrógeno en peso) se mezclan y se diluyen hasta tener 1,500 ml, ¿cuál es la normalidad de la solución como un ácido?

*11-16. Si una muestra de NaOH sólido está contaminada con 2.00% de $Na_2CO_3$ y 6.00% de $H_2O$ y si se disuelven 40.0 g en agua y se diluyen hasta tener un litro, ¿cuál es la normalidad de la solución resultante como una base? Suponga neutralización completa.

*11-17. Si 50.00 g de ácido dibásico sólido (peso molecular 126.0) se mezclan con 25.00 g de ácido monobásico sólido (peso molecular 122.0) y la mezcla se disuelve y se diluye hasta tener 2,500 ml, ¿cuál es la normalidad de la solución como ácido? Suponga neutralización completa.

**11-18.** Si 46.32 g de KOH y 4.63 g de $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ se disuelven en agua y la solución se diluye hasta tener un litro, ¿cuántos pesos miliequivalentes gramo del álcali total están presentes en cada ml? Suponga neutralización completa.

**11-19.** ¿Cuál será la normalidad aproximada de una solución ácida preparada mezclando las siguientes cantidades de soluciones de $H_2SO_4$: (*a*) 160 ml de solución 0.3050 *N*, (*b*) 300 ml de solución 0.4163 *M*, (*c*) 250 ml de solución de gravedad específica 1.120?

## 11-4 Relación volumen-normalidad-miliequivalente

Una solución normal contiene un equivalente gramo de soluto por litro de solución, o el peso de un miliequivalente-gramo por mililitro de solución. Se infiere que el producto del número de mililitros de una solución dada por la normalidad de la solución da el número de miliequivalentes gramo de soluto presente, o

$$\text{ml} \times N = \text{número de miliequivalentes gramo}$$

donde ml = volumen, ml
$N$ = normalidad

Esta simple relación es la base de la mayoría de los cálculos que requieren relaciones simples de volúmenes entre soluciones y se ilustra en las secciones siguientes.

## 11-5 Cómo ajustar una solución a una normalidad deseada

A veces se encuentra que una solución con una normalidad dada está demasiado concentrada o demasiado diluida para el propósito deseado. Para reducir su concentración, normalmente se añade agua y para aumentar su concentración, se añade una solución que contiene el soluto en mayor concentración que la solución dada. Las cantidades que se requieren en cada caso pueden determinarse por un cálculo simple.

**Ejemplo 1** ¿A qué volumen deben diluirse 750.0 ml de una solución 2.400 *N* para hacerla 1.760 *N*?

*Solución*

Número de m.eq.g antes de diluir $= 750.0 \times 2.400 = 1\,800.$

Después de diluir a $x$ ml, éstos serían 1 800 m.eq.g en $x$ ml.

$$\frac{1\,800}{x} = \text{normalidad} = 1.760$$

Despejando

$$x = 1\,023 \text{ ml} \quad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 2** ¿Qué cantidad de base 0.600 *N* debe agregarse a 750 ml de una solución básica 0.200 *N* para que sea 0.300 *N*?

*Solución* Sea

$x$ = número de ml de base 0.600 $N$ agregada

Volumen total después de diluir = $750 + x$

Número total de m.eq.g presentes = $(750 \times 0.200) + (0.600x)$

Normalidad resultante (número de m.eq.g/ml) = 0.300

$$\frac{(750 \times 0.200) + 0.600x}{750 + x} = 0.300$$

$$x = 250 \text{ ml} \qquad \textit{Resp.}$$

## PROBLEMAS

*11-20. Cierta solución contiene 0.0109 g de $Na_2CO_3$ por ml. ¿A qué volumen deben diluirse 100.0 ml de la solución para hacerla 0.0100 $N$?

*11-21. ¿Qué volúmenes de ácidos 6.00 $N$ y 3.00 $N$ deben mezclarse para preparar un litro de ácido 5.00 $N$?

*11-22. Una solución de $H_2SO_4$ gravimétricamente se estandariza y se encuentra que 25.00 ml precipitan 0.3059 g de $BaSO_4$. ¿A qué volumen debe diluirse un litro de ácido para hacerlo 0.1000 $N$?

*11-23. Se dispone de 1 litro de una solución de NaOH 0.537 $N$. ¿Cuántos ml de una solución de NaOH 1.00 $N$ deben agregarse para que la solución resultante sea 0.600 $N$?

*11-24. (*a*) ¿Qué volumen de $H_2O$ debe agregarse a 760 ml de solución de $Ba(OH)_2$ 0.2500 $M$ para preparar una solución que sea 0.1000 $N$? (*b*) ¿Cuántos g de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ se deben disolver y diluir en 400 ml para preparar una solución que sea 0.08333 $N$? (*c*) ¿Cuántos moles por litro y cuántos pesos equivalentes gramo por litro contiene esta última solución?

*11-25. 10 ml de una pipeta de $H_2SO_4$ (gravedad específica 1.80, que contiene el equivalente de 80.0% de $SO_3$ en peso) se diluyen hasta tener 500 ml. (*a*) ¿Cuál es la normalidad de la solución como ácido? (*b*) ¿Cuántos ml de $H_3PO_4$ 4.00 $M$ deben agregarse a esta solución, de manera que la mezcla resultante sea 1.00 $N$ como ácido en reacciones en donde se realiza neutralización a $Na_2SO_4$ y $Na_2HPO_4$?

*11-26. ¿Qué volumen de KOH 0.206 $N$ debe agregarse a 150 ml de KOH 0.132 $N$ para que la solución resultante tenga la misma concentración básica que una solución que contiene 15.5 g de $Ba(OH)_2$ por litro?

*11-27. ¿Qué volúmenes de HCl 0.500 $N$ y 0.100 $N$ deben mezclarse para dar 2.00 litros de ácido 0.200 $N$?

11-28. ¿Cuántos ml de $H_2O$ deben agregarse a un litro de $H_2SO_4$ 0.167 $N$ para hacerlo 0.100 $N$?

11-29. (*a*) Si 10.0 ml de $H_2SO_4$ (gravedad específica 1.50, con 48.7% de $SO_3$ combinado en peso) se diluyen hasta tener 400 ml, ¿cuál es la normalidad de la solución como ácido? (*b*) ¿Qué volumen de $H_2SO_4$ 6.00 $M$ debe agregarse para que la mezcla resultante sea 1.00 $N$ como ácido?

**11-30.** (*a*) Si 10.0 ml de solución de $Na_2CO_3$ (gravedad específica, 1.080, 8.00% de $Na_2CO_3$ en peso) se diluyen hasta tener 50.0 ml, ¿cuál es la normalidad de la solución resultante como base? (*b*) ¿Qué volumen de solución de $K_2CO_3$ 4.00 *M* debe agregarse a esta solución para preparar una solución que sea 1.00 *N*?

**11-31.** Un frasco graduado de 500 ml contiene 150 ml de $H_2SO_4$ 0.200 *N*. Agregando una solución más concentrada de $H_2SO_4$, la solución se lleva hasta la marca y después de mezclarla se encuentra que queda 0.300 *N*. ¿Cuál era la normalidad del ácido agregado?

**11-32.** Un químico desea preparar aproximadamente 14 litros de NaOH 0.5000 *N*. (*a*) ¿Qué peso de NaOH sólido se requiere? Después de preparar los 14 litros de solución, el analista retira 100 ml y por estandarización encuentra que es 0.4805 *N*. (*b*) ¿Qué volumen de NaOH 6.00 *N* debe agregar a los 13.90 litros restantes para hacerlos 0.5000 *N*? Después de agregar aproximadamente esta cantidad y mezclar la solución, el analista retira de nuevo 100 ml y encuentra que es 0.5010 *N*. (*c*) ¿Cuánta $H_2O$ debe agregar a la solución residual para hacerla 0.5000 *N*?

## 11-6 Relaciones de volumen y normalidad entre soluciones reaccionantes

Puesto que un peso miliequivalente gramo de un ácido neutralizará justamente un peso miliequivalente gramo de una base y puesto que el número de miliequivalentes en cada caso se encuentra multiplicando el número de ml de solución por su normalidad, se tiene la siguiente relación simple entre dos soluciones reaccionantes:

$$ml_A \times N_A = ml_B \times N_B$$

Por lo tanto, una solución puede estandarizarse determinando qué volumen de ella reaccionará exactamente con un volumen definido de otra solución cuya normalidad ya se conoce. Las normalidades de las dos soluciones estarán, entonces, en relación inversa con los respectivos volúmenes utilizados. Así, 50 ml de cualquier ácido 0.5 *N* neutralizará 50 ml de cualquier base 0.5 *N*, ó 100 ml de una base 0.25 *N*, puesto que las soluciones contienen el mismo número de pesos equivalentes de sustancia reaccionante (esto es, 25 miliequivalentes gramo). Para neutralizar 60 ml de una solución alcalina 0.5 *N* (30 miliequivalentes) se requieren 15 ml de ácido 2 *N* (30 miliequivalentes) sin importar la composición química del ácido o del álcali usado. Las composiciones químicas de las sustancias reaccionantes se toman en cuenta para preparar sus soluciones estándares.

**Ejemplo 1** ¿Cuál es la normalidad de una solución de $H_2SO_4$, si se requieren 27.80 ml de álcali 0.4820 *N* para neutralizar 25 ml de una pipeta?

*Solución*

$$27.80 \times x = 25.00 \times 0.4820$$

$$x = 0.4334\ N \qquad \textit{Resp.}$$

## PROBLEMAS

*11-33. ¿Cuántos ml de solución de KOH 0.1421 *N* se requieren para neutralizar 13.72 ml de $H_2SO_4$ 0.06860 *M*?

*11-34. Reste 34.37 ml de HCl 0.1972 *N* de 42.00 ml de HCl 0.2000 *N*, convirtiendo ambos valores a los volúmenes equivalentes de ácido 1.000 *N*. Exprese el resultado en función de (*a*) número de ml de HCl 1.000 *N*, (*b*) número de miliequivalentes de HCl, (*c*) número de ml de $H_2SO_4$ 0.5000 *N*.

*11-35. Si 13.12 ml de KOH 0.1078 *N* se requieren para neutralizar 10.00 ml de ácido acético diluido, ¿cuál es la normalidad del ácido?

*11-36. A un litro de $H_2O$ se agregan 31.21 ml de HCl 0.1000 *N*, 98.53 ml de $H_2SO_4$ 0.5000 *N* y 50.00 ml de KOH 1.002 *N*. (*a*) La solución resultante ¿es ácida o alcalina? (*b*) ¿Cuántos ml de ácido o álcali 0.333 *N* deben agregarse para hacerla neutra?

*11-37. Si se agregan 50.00 ml de HCl 1.087 *N* a 28.00 ml de una solución de una sustancia alcalina sólida, la última se sobreneutraliza y se requieren 10.00 ml de NaOH 0.1021 *N* para regresarla al punto neutro. (*a*) ¿Cuántos miliequivalentes contenía la solución de álcali sólida? y (*b*) ¿cuál era su normalidad?

11-38. ¿Cuántos ml de NaOH 0.1096 *N* equivalen a 26.42 ml de $H_2SO_4$ 0.05360 *M*?

11-39. Si se mezclan 50.00 ml de una solución de $H_2SO_4$ que contiene 0.1000 milimoles de $SO_3$ combinados por ml, con 75.00 ml de una solución de KOH que contienen el equivalente de 0.1100 milimoles de $K_2O$ por ml, ¿qué volumen de HCl 0.1000 *N* se requeriría para neutralizar la solución resultante?

11-40. ¿Cuántos ml de $H_2SO_4$ 0.3000 *N* se requieren para (*a*) neutralizar 30.0 ml de KOH 0.5000 *N*, (*b*) neutralizar 300 ml de $Ba(OH)_2$ 0.0500 *N*, (*c*) neutralizar 20.0 ml de una solución que contiene 10.02 g de $KHCO_3$ por 100 ml, (*d*) precipitar 0.4320 g de $BaSO_4$?

11-41. Se encuentra que 1.000 ml de una solución de NaOH es equivalente a 1.012 ml de HCl 0.4767 *N*. Si 100.0 ml de NaOH se diluyen hasta tener 500.0 ml para preparar una solución que es 0.1000 *N*, ¿qué tan grande o qué tan pequeño es el volumen de la solución diluida?

## 11-7 Determinación de la normalidad de una solución

Una solución puede estandarizarse (es decir, su normalidad puede determinarse) en formas muy variadas. En pocos casos específicos es posible preparar una solución estándar pesando exactamente el soluto, disolviendo y diluyendo hasta tener un volumen definitivo. Este método se aplica sólo a soluciones de las sustancias que pueden pesarse con exactitud y cuya composición y pureza son perfectamente conocidas.

En algunos casos, es posible determinar la normalidad de una solución dada por métodos gravimétricos, es decir, tomando un volumen definido de solución y precipitando el constituyente principal como un compuesto susceptible de pesarse y de composición conocida. Del peso de este compuesto se calcula el peso del soluto en el volumen de la solución tomada. Esto proporciona una medición directa de la normalidad. Por ejemplo, si cierto volumen de ácido clorhídrico se trata con un exceso de nitrato

de plata, el peso del cloruro de plata precipitado es una medida del peso de cloruro de hidrógeno en un litro del ácido. Puesto que un litro de HCl contiene 36.46 g de HCl, la normalidad de la solución se encuentra por proporción directa.

Sin embargo, una solución se estandariza más frecuentemente determinando su volumen exacto que se requiere para reaccionar con un peso conocido de sustancia de pureza conocida (en general 100% pura, aunque no necesariamente). Un litro de una solución normal de un ácido, por ejemplo, contiene un peso equivalente gramo de ese ácido y, por tanto, debe neutralizar 1 peso equivalente gramo de cualquier base ó 1 ml (una unidad más conveniente para trabajo experimental ordinario) del ácido neutralizará 1 peso equivalente gramo de cualquier base. Un ml de ácido normal neutralizará justamente 1 peso miliequivalente en gramo, de cualquier base. Por ejemplo, neutralizará $Na_2CO_3/2\,000 = 0.05300$ g de carbonato de sodio puro, $K_2CO_3/2\,000 = 0.06910$ g de carbonato de potasio puro o NaOH/1 000 = 0.04000 g de hidróxido de sodio puro. Si se encuentra que 1.000 ml de una solución ácida neutraliza 0.1060 g (esto es, 2 miliequivalentes gramo) de $Na_2CO_3$ puro, el ácido será 2.000 *N*. Si se encuentra que 1.000 ml de una solución ácida neutraliza 0.02000 g ($\frac{1}{2}$ 2 miliequivalente gramo) de NaOH puro, el ácido será 0.5000 *N*. El mismo razonamiento resulta cierto para la estandarización de soluciones alcalinas contra ácidos y, como se verá después, para la estandarización de soluciones de agentes oxidantes, reductores y para precipitar. Cuando se calcula la normalidad de una solución estandarizada de esta manera, el número de gramos de agente puro para estandarizar, dividido entre su peso miliequivalente, da el número de miliequivalentes gramo presentes. Este debe ser lo mismo que el número de miliequivalentes gramo de sustancia usadas en la solución. Puesto que esto es igual que el número de ml por la normalidad,

$$\text{ml}_s \times N_s = \frac{\text{gramos}_x}{\text{p. m. eq.}_x}$$

o

$$N_s = \frac{\text{gramos}_x}{\text{ml}_x \times \text{p. m. eq.}_x}$$

donde p.m.eq.$_x$ es el peso miliequivalente (en gramos) de sustancia pura $x$ que se titula con una solución $s$.

**Ejemplo 1** Una muestra de ácido oxálico puro ($H_2C_2O_4.2H_2O$) pesa 0.2000 g y requiere 30.12 ml de solución de KOH para neutralización completa. ¿Cuál es la normalidad de la solución de KOH?

*Solución* El peso miliequivalente del ácido oxálico es:

$$\frac{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}{2\,000} = 0.06303$$

Número de m.eq. de ácido oxálico presente = 0.2000/0.06303

Número de m.eq. de KOH requeridos $= 30.23 \times N$

$$30.12 \times N = \frac{0.2000}{0.06303}$$

$$N = 0.1053 \qquad \textit{Resp.}$$

## 11-8 Conversión de datos a miliequivalentes

En general, el estudiante encontrará normalmente que el paso inicial más conveniente para resolver problemas en Química Analítica es convertir las cantidades de sustancias reaccionantes en el número correspondiente de miliequivalentes gramo de estas sustancias. Puesto que el número de miliequivalentes de las sustancias reaccionantes es el mismo, tales problemas se resuelven dentro de los tipos más simples de ecuaciones algebraicas. Las siguientes tres fórmulas son de aplicación general.

1. Solución $s$ de normalidad conocida:

   $\text{ml}_s \times \text{N}_s = \text{número de m.eq. de soluto}$

2. Solución $s$ de gravedad específica y composición porcentual conocidas:

$$\frac{\text{ml}_s \times \text{gr.esp.}_s \times \dfrac{\%\ x \text{ en solución.}}{100}}{\text{peso m.eq.}_x} = \text{número de m.eq. de soluto}$$

3. Sólido $x$:

$$\frac{\text{gramos}_x}{\text{p. m.eq.}_x} = \text{número de m.eq. de sólido}$$

donde p.m. eq.$_x$ es el peso miliequivalente gramo de sólido o soluto

Aun en análisis gravimétrico, el factor gravimétrico (sección 8-2) no expresa más que una relación entre dos pesos equivalentes o miliequivalentes. Por ejemplo, el factor gravimétrico $2\text{Na}/\text{Na}_2\text{O}$ representa el peso de sodio *equivalente* a un peso unitario de óxido de sodio. Es idéntico a la fracción $\dfrac{\text{Na}/1\,000}{\text{Na}_2\text{O}/2\,000}$, que es la relación de los pesos miliequivalentes de las dos sustancias.

### PROBLEMAS

*11-42. Una solución de HCl es de tal concentración que 45.62 ml equivalen a 1.600 g de $Na_2CO_3$. Calcule (*a*) el número de pesos equivalentes gramo de $Na_2CO_3$ neutralizados por 1.000 litro del ácido, (*b*) el número de pesos miliequivalentes gramo neutralizados por 1.000 ml del ácido, (*c*) la normalidad del ácido.

*11-43. ¿Cuál es la normalidad de una solución de HCl si se requieren 20.00 ml para neutralizar el $NH_3$, que puede liberarse de 4.000 milimoles de $(NH_4)_2SO_4$?

*11-44. ¿Cuántos ml de NaOH 3.100 *N* serán neutralizados por (*a*) 105.0 ml de $H_2SO_4$ (gravedad específica 1.050), (*b*) 10.50 g de $SO_3$?

*11-45. Tres milimoles de tiourea, $CS(NH_2)_2$, se digieren con $H_2SO_4$ y el N se convierte en $NH_4HSO_4$. Se agrega exceso de NaOH y el $NH_3$ liberado queda atrapado en 25.00 ml de $H_2SO_4$ (1.000 ml ≈ 2.000 ml de NaOH ≈ 0.03152 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$). El exceso de ácido, entonces, requiere 20.00 ml de solución de KOH. ¿Cuántos ml de $P_2O_5$ serían equivalentes a cada ml de KOH en la neutralización de $H_3PO_4$ hasta formar $HPO_4^=$?

*11-46. De una pipeta de $H_2SO_4$ diluido se estandarizan gravimétricamente 10 ml por precipitación, con $BaCl_2$. ¿Cuál era la normalidad del ácido si el $BaSO_4$ precipitado pesó 0.2762 g?

*11-47. Una muestra de oxalato puro de sodio de 0.1050 g se calcina ($Na_2C_2O_4 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO$) y el producto resultante requiere 15.00 ml de una solución de $H_2SO_4$ para neutralización completa. (*a*) ¿Cuál es la normalidad del ácido? (*b*) Si durante la calcinación el 5% del carbonato se ha descompuesto a su vez en óxido ($Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2O + CO_2$) y este hecho fue desconocido para el analista, ¿cuál hubiese sido el valor calculado para la normalidad del ácido?

*11-48. Cuando se usa $CaCO_3$ como estándar para un ácido fuerte, es necesario disolverlo en un exceso del ácido y retitular con una solución de NaOH. En tal estandarización se utilizó una suspensión en agua de 1.000 g de $CaCO_3$. De una bureta se añadió un volumen de 49.85 ml de HCl y después de calentar la solución para eliminar cualquier $CO_2$ disuelto, la solución requirió 6.32 ml de NaOH para alcanzar el punto final. Si separadamente 50 ml de una pipeta del HCl requirieron 48.95 ml del NaOH para neutralización, ¿cuál era la normalidad del HCl y del NaOH?

*11-49. Una solución se prepara disolviendo 0.4200 g de HgO en una solución acuosa de KI, formando $HgI_4^=$. Escriba una ecuación balanceada para la reacción. La solución resultante se titula con $H_2SO_4$ y se utilizan 20.15 ml del ácido, pero se encuentra necesario retitular con 2.40 ml de una solución de NaOH, de la cual cada ml contiene el equivalente de 0.150 milimoles de $Na_2O$. Encuentre la normalidad del $H_2SO_4$.

*11-50. Una muestra de $CaCO_3$ puro pesa 1.000 g y requiere 40.10 ml de una solución de HCl para su neutralización. (*a*) ¿Cuál es la normalidad del ácido? (*b*) ¿Qué volumen de $H_2SO_4$ de la misma normalidad se requerirían para el mismo peso de $CaCO_3$? (*c*) ¿Qué volumen de solución de KOH de la cual 20.00 ml neutralizan 1.420 g de $KHC_2O_4 \cdot H_2O$ sería neutralizado por 50.32 ml del ácido?

*11-51. Al estandarizar una base contra 0.1200 g de ácido sulfámico, $NH_2SO_3H$, se añaden 38.92 ml de la base antes de darse cuenta de que el punto final ha sido sobrepasado. Introduciendo 0.0050 g de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ sólido en la solución, se encuentra que aún se requieren 0.58 ml de la base para la neutralización. ¿Cuál es la normalidad de la base?

*11-52. Una solución de $H_2SO_4$ se estandariza contra una muestra sólida que contiene 91.90% de $CaCO_3$ y ninguna otra sustancia básica. El sólido, que pesaba 0.7242 g, se suspendió en agua y se tituló agregando 29.97 ml del ácido y, después, neutralizando el ácido en exceso con 10.27 ml de solución de NaOH. Si 1.000 ml del $H_2SO_4$ equivale a 1.024 ml del NaOH, ¿cuál es la normalidad de cada solución?

*11-53. Una muestra de ftalato ácido de potasio, $KHC_8H_4O_4$, monobásico, que pesa 4.070 g, se titula con una solución de NaOH y se retitula con HCl. El NaOH requerido = 46.40 ml; HCl requerido = 5.35 ml. Si cada ml del HCl equivale a 0.01600 g de $Na_2O$, ¿qué volumen de $H_2O$ o de NaOH 6.00 *N* debe agregarse a 500 ml del NaOH mencionado para traerlo a 0.5000 *N*?

*11-54. Una muestra de CaO se expone a aire seco y ha absorbido suficiente $CO_2$ para formar una pequeña cantidad de $CaCO_3$. Una muestra de 1.000 g de la mezcla resultante tiene la misma potencia neutralizadora que 34.88 miliequivalentes de $Na_2CO_3$ puro. Calcule el porcentaje de CaO libre en la muestra y el porcentaje de $CO_2$ absorbido.

11-55. Dados los siguientes datos: 10.0 ml NaOH ≃ 0.0930 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; 1.00 ml NaOH ≃ 0.850 ml HCl. ¿Cuál es la normalidad de la solución de HCl?

11-56. ¿Cuál es la normalidad de una solución de (*a*) NCl, (*b*) $H_2SO_4$, si se requieren 40.0 ml para neutralizar 0.500 g de cenizas de perla, que contienen un 95.0% del álcali total calculado como $K_2CO_3$?

11-57. Tres milimoles de urea $CO(NH_2)_2$, se digieren con $H_2SO_4$ concentrado y el N se convierte en $NH_4HSO_4$. Se agrega un exceso de NaOH y el $NH_3$ liberado se atrapa en 25 ml de una pipeta de $H_2SO_4$ 0.5200 $N$. (*a*) ¿Cuántos ml de solución de NaOH (1.000 ml ≃ 0.01640 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) se requieren para neutralizar el ácido en exceso? (*b*) ¿Con cuántos milimoles de $Al_2O_3$ hidratado es capaz de reaccionar cada ml del $H_2SO_4$ estándar para formar $Al_2(SO_4)_3$?

11-58. Una solución se prepara disolviendo 19.264 g de $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ en $H_2O$ y diluyendo hasta tener 900 ml. Si 50.00 ml de esta solución se neutralizan con 35.00 ml de una solución de KOH, (*a*) ¿cuál es la normalidad de cada solución y (*b*) cuántos g de ácido sulfámico $NH_2SO_3H$ neutralizará cada ml del KOH?

11-59. Dados: 1.000 ml NaOH ≃ 0.0302 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; 1.000 ml HCl ≃ 0.1123 g $BaCO_3$. (*a*) ¿Cuál es el valor de cada ml del HCl en función del ml de NaOH? (*b*) ¿Cuánto NaOH sólido debe agregarse a 800 ml de la solución de NaOH, de tal modo que cuando se diluya hasta tener 1 litro resulte 0.5000 $N$? (*c*) ¿Qué volumen de $H_2O$ debe agregarse a 1 000 ml del HCl para hacerlo 0.5000 $N$? (*d*) ¿Cuál es el valor de cada ml del NaOH original en función de g de ácido benzoico, $C_6H_5COOH$?

11-60. ¿Cuál es la normalidad de una solución de KOH si se requieren 20.60 ml para neutralizar (*a*) 32.35 ml de $H_2SO_4$ (gravedad específica 1.160). (*b*) 1.000 g de $P_2O_5$ hasta el punto de formación de $HPO_4^{=}$?

11-61. Una solución acuosa de $HgI_2$ se prepara disolviendo 0.6000 g de HgO en $H_2O$, que contiene exceso de KI. Escriba una ecuación para la reacción. A la solución se le agregan 50 ml de una pipeta de HCl. La solución requiere ahora 11.80 ml de NaOH 0.1118 $N$ para su neutralización. (*a*) ¿Cuál es la normalidad del HCl y (*b*) ¿cuántos milimoles de $Na_2O$ equivale cada ml del NaOH?

11-62. Dados: 1.000 ml de NaOH ≃ 1.342 ml de HCl; 1.000 ml de HCl ≃ 0.02250 g de $CaCO_3$, (*a*) ¿qué volumen de $H_2O$ debe agregarse a 1,100 ml de la solución de NaOH para hacerla 0.5000 $N$? (*b*) ¿Qué volumen de HCl (gravedad específica 1.190) debe agregarse a 1,100 ml del HCl para hacerlo 0.5000 $N$?

11-63. Encuentre la normalidad de una solución de NaOH de los datos siguientes: Peso de biftalato de potasio = 4.119 g; NaOH usado = 42.18 ml. HCl usado = 3.10 ml; 1.000 ml de HCl ≃ 0.02577 g de $K_2O$. ¿Qué volumen de NaOH 2.000 $N$ o de $H_2O$ deben agregarse a 750 ml del NaOH para hacerla 0.5000 $N$?

## 11-9 Cálculo del porcentaje de pureza a partir de los valores de titulación

Así como la normalidad de una solución puede encontrarse a partir del volumen requerido para reaccionar con un peso definido de sustancia de pureza conocida, el porcentaje de pureza de una sustancia puede determinarse a partir del volumen de una solución de normalidad conocida requerido para reaccionar con un peso definido de la sustancia. Por ejemplo, 1 ml de solución alcalina normal neutralizará 1 peso miliequivalente gramo de cualquier ácido. Si un ácido se titula con álcali normal y se requieren exactamente 2 ml del último, se infiere que deben estar presentes 2 pesos miliequivalentes gramo. Si se requieren 2 ml de álcali 2 $N$, entonces deben estar presentes 4 pesos miliequivalentes gramo del ácido. En otras palabras, el número de ml multiplicado por la normalidad de la solución dará el número de miliequivalentes de la sustancia sobre la que reacciona. El número de miliequivalentes gramo así encontrado, multiplicado por el peso miliequivalente de la sustancia sobre la cual reacciona, dará el número de gramos de esa sustancia. Si se desea el porcentaje, sólo se divide este peso entre el peso de la muestra tomada y se multiplica por 100.

En general, si una sustancia $x$ requiere cierto número de ml de una solución $s$ de normalidad $N$ y si el peso miliequivalente$_x$ es el peso miliequivalente de la sustancia.

$$\text{ml}_s \times N_s \times \text{p.m.eq.}_x = \text{gramos}_x$$

y

$$\frac{\text{ml}_s \times N_s \times \text{p.m.eq.}_x}{\text{peso de la muestra}} \times 100 = \text{porcentaje}_x$$

**Ejemplo 1** Una muestra de sosa comercial ($Na_2CO_3$ impuro) se titula con $H_2SO_4$ 0.5000 $N$. Si la muestra pesa 1.100 g y requiere 35.00 ml del ácido para neutralización completa, ¿cuál es el porcentaje de $Na_2CO_3$ en la sosa comercial, suponiendo que ningún otro componente activo está presente?

*Solución* Un mililitro de ácido normal neutralizará 1 peso miliequivalente gramo de cualquier base. 35 ml de ácido 0.5000 $N$ neutralizarán $35.00 \times 0.5000 = 17.50$ peso miliequivalente gramo de cualquier base. Puesto que el peso miliequivalente de $Na_2CO_3$ es $Na_2CO_3/2\ 000 = 0.05300$, 35.00 ml del $H_2SO_4$ 0.5000 $N$ reaccionarán con

$$35.00 \times 0.5000 \times 0.05300 = 0.9275 \text{ g } Na_2CO_3$$

Como este peso está contenido en una muestra que pesa 1.100 g, el porcentaje del $Na_2CO_3$ en la muestra es

$$\frac{0.9275}{1.100} \times 100 = 84.32\% \qquad \textit{Resp.}$$

Es importante recordar que la normalidad de una solución expresa el número de miliequivalentes gramo del soluto en cada mililitro de solución. Con-

secuentemente, si la normalidad de una solución se conoce, el valor de un volumen definido de ella en función de otros elementos, compuestos o radicales, puede encontrarse directamente, aunque la solución no sea capaz de reaccionar directamente con estos elementos, compuestos o radicales. Así, el peso del cloruro de hidrógeno en 10.00 ml de ácido clorhídrico 0.1000 $N$ es

$$10.00 \times 0.1000 \times \frac{HCl}{1\,000} = 0.03647 \text{ g}$$

El peso de cloruro de plata precipitado agregando un exceso de nitrato de plata a 10.00 ml de ácido clorhídrico 0.1000 $N$ es

$$10.00 \times 0.1000 \times \frac{AgCl}{1\,000} = 0.1433 \text{ g}$$

El peso de sulfato de plata equivalente a la plata en el cloruro de plata precipitado, al añadir un exceso de nitrato de plata a 10.00 ml de ácido clorhídrico 0.1000 $N$, es

$$10.00 \times 0.1000 \times \frac{Ag_2SO_4}{2\,000} = 0.1559 \text{ g}$$

El peso de bario en el sulfato de bario, obtenido al agregar un exceso de cloruro de bario al sulfato de plata mencionado, es

$$10.00 \times 0.1000 \times \frac{Ba}{2\,000} = 0.06867 \text{ g}$$

En otras palabras, como en el caso de los cálculos gravimétricos, no es necesario calcular los pesos de los productos intermedios de una reacción. Del peso miliequivalente de la sustancia requerida, el peso de esa sustancia puede determinarse directamente.

**Ejemplo 2** Dadas las mismas condiciones del Ejemplo 1, ¿cuál sería el porcentaje de $CO_2$ en la sosa comercial?

*Solución*

$$35.00 \times 0.5000 = 17.50 \text{ g meq. } CO_2$$

$$17.50 \times \frac{CO_2}{2\,000} = 0.3850 \text{ g } CO_2$$

$$\frac{0.3850}{1.100} \times 100 = 35.00\% \ CO_2 \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 3** Una muestra de 0.3000 g de óxido de magnesio impuro se titula con HCl, del cual 3.000 ml $\simeq$ 0.04503 g de $CaCO_3$. El punto final se sobrepasa con la adición de 48.00 ml del ácido y la solución se vuelve neutra con la adición de 2.40 ml de NaOH 0.4000 $N$. ¿Cuál es el porcentaje del MgO en la muestra?

*Solución*

$$1 \text{ ml HCl} \simeq \frac{0.04503}{3.000} \simeq 0.01501 \text{ g } CaCO_3$$

$$\text{Normalidad de HCl} = \frac{0.01501}{\text{CaCO}_3/2{,}000} = 0.3000$$

$$48.00 \times 0.3000 = 14.40 \text{ m.eq. HCl}$$

$$2.40 \times 0.4000 = 0.96 \text{ m.eq. NaOH}$$

$$14.40 - 0.96 = 13.44 = \text{m.eq. netos}$$

$$\frac{13.44 \times \text{MgO}/2{,}000}{0.3000} \times 100 = 90.32\% \text{ MgO} \qquad \textit{Resp.}$$

## 11-10 Métodos volumétricos indirectos

En vez de titular una sustancia directamente con una solución estándar, a menudo es más fácil permitir que la sustancia reaccione con una cantidad medida de un reactivo dado y después titular la parte del reactivo que sobre de la reacción. Éste es un método indirecto y se caracteriza porque, estando definidos otros factores, a un mayor grado de pureza de la muestra corresponde una menor lectura de bureta [Fig. 3(I)].

En acidimetría y alcalimetría un extraordinario ejemplo de un método indirecto es el *método de Kjeldahl* para determinar el nitrógeno en materias orgánicas. La muestra se digiere con $H_2SO_4$ concentrado en presencia de un catalizador y, así, el nitrógeno en el material orgánico se convierte en bisulfato de amonio. La solución resultante se hace alcalina con NaOH y el amoniaco gaseoso se destila (a través de un condensador) en un volumen medido de ácido estándar ($NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$). El ácido que queda en el frasco receptor después que todo el $NH_3$ ha sido liberado se titula con solución estándar de NaOH [Fig. 3(II)].

El cálculo de un método volumétrico indirecto normalmente se hace mejor determinando el número total de miliequivalentes de reactivos agregado y sustrayendo el número de miliequivalentes usados en la titulación. Esta diferencia es el número de miliequivalentes de la sustancia deseada.

**Ejemplo 1** Una muestra de desperdicio de carne que pesa 2.000 g se digiere con $H_2SO_4$ concentrado y un catalizador. La solución resultante se hace alcalina con

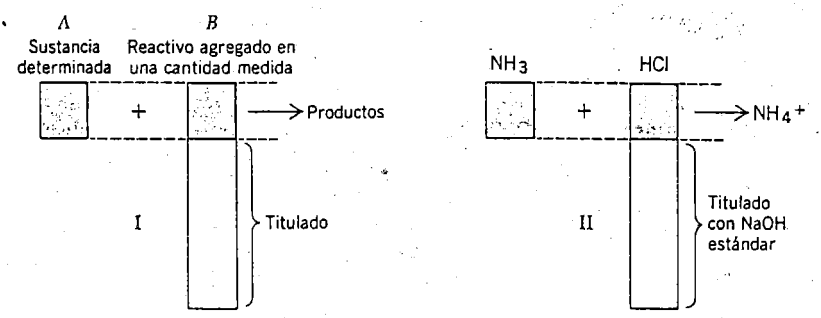



**Fig. 3** Determinación volumétrica indirecta. (I) Método general. (II) Determinación del $NH_3$.

NaOH y el amoniaco liberado se destila en 50.00 ml de $H_2SO_4$ 0.6700 *N*. El exceso de ácido requiere después 30.10 ml de NaOH 0.6520 *N* para su neutralización. ¿Cuál es el porcentaje de nitrógeno en la carne?

*Solución*

Número de m.eq. de $H_2SO_4 = 50.00 \times 0.6700 = 33.50$

Número de m.eq. de NaOH $= 30.10 \times 0.6520 = 19.62$

Número neto de m.eq. $= 33.50 - 19.62 = 13.88$

El valor de 13.88 representa el número de miliequivalentes de $H_2SO_4$ que han reaccionado con el amoniaco. Puesto que en el proceso mencionado $NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$, el peso miliequivalente del $NH_3$ es $NH_3$/1 000 y el del nitrógeno es N/1 000.

$$\frac{13.88 \times N/1\,000}{2.000} \times 100 = 9.72\% \qquad \textit{Resp.}$$

## PROBLEMAS

*11-64. Calcule el porcentaje de $CO_2$ en una muestra de calcita (esencialmente $CaCO_3$) a partir de los siguientes datos de titulación: Peso de la muestra = 1.000 g; volumen total de HCl 0.5000 *N* = 35.00 ml; volumen total de NaOH 0.1000 *N* = 17.50 ml.

*11-65. A partir de los siguientes datos encuentre el porcentaje de pureza de una muestra de tartrato de potasio $KHC_4H_4O_6$: Peso de la muestra = 2.527 g; solución de NaOH usada: 25.87 ml; solución de $H_2SO_4$ usada para retitular = 1.27 ml; 1.000 ml de $H_2SO_4$ = 1.120 ml de NaOH; 1.000 ml de $H_2SO_4$ = 0.02940 g de $CaCO_3$.

*11-66. Una muestra de cenizas de perla (grado técnico de $K_2CO_3$), que pesa 2.000 g, se titula con HCl y requiere 25.00 ml. ¿Cuál es la concentración alcalina de las cenizas en función del porcentaje de $K_2O$, si 20.00 ml del HCl neutralizará justamente el $NH_3$ que puede liberarse de 4.000 milimoles de $(NH_4)_2HPO_4$?

11-67. Dadas cuatro porciones de 10.00 ml de HCl 0.1000 *N*: (*a*) ¿Cuántos g de $Na_2CO_3$ serán neutralizados por una porción? (*b*) Cuántos g de $K_2O$ están combinados en el peso de KOH que se neutraliza por otra porción del ácido? (*c*) Un exceso de $CaCO_3$ se trata con la tercera porción del ácido. Encuentre el peso de $CaCO_3$ descompuesto, el peso del $CO_2$ liberado y el peso de $CaCl_2$ formado. (*d*) Calcule el peso de $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ equivalente en fuerza neutralizadora a la cuarta porción del ácido.

11-68. Una muestra de sal de amonio que pesa 1.009 g se calienta con KOH y el $NH_3$ liberado se atrapa en 50.00 ml de ácido 0.5127 *N*. El exceso de ácido requiere 1.37 ml de álcali 0.5272 *N* para su titulación. Encuentre la pureza de la sal de amonio en función del porcentaje de N presente.

*11-69. Con la ignición, la sal de rochelle $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ se convierte en $KNaCO_3$. Una muestra de la sal original pesa 0.9546 g y el producto de la ignición se titula con $H_2SO_4$. De los siguientes datos encuentre el porcentaje de pureza de la muestra: $H_2SO_4$ usado = 41.72 ml; 10.27 ml de $H_2SO_4$ = 10.35 ml de NaOH; el NaOH es 0.1297 *N*; el NaOH usado para retitulación = 1.91 ml.

*11-70. Cuando se pasa una corriente directa a través de una solución de NaCl usando Hg metálico con cátodo, se forma un compuesto que tiene la fórmula $NaHg_2$ como una amalgama en el Hg. Éste se usa como un potente agente reductor. Una muestra de 5.00 g del material se pone en agua y después que ha cesado la evolución de $H_2$, la solución resultante requiere 40.75 ml de HCl 0.1067 *N* para su titulación. (*a*) Escriba una ecuación para la acción de la amalgama y (*b*) calcule el porcentaje de Na en la muestra.

*11-71. Si todo el N en 10.00 milimoles de urea $CO(NH_2)_2$, se convierte en $NH_4HSO_4$ y si con exceso de NaOH el $NH_3$ se desprende y se atrapa en 50.00 ml de HCl (1.000 ml ≃ 0.03000 g de $CaCO_3$), ¿qué volumen de NaOH (1.000 ml ≃ 0.3465 g de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) se requeriría para completar la titulación?

*11-72. El porcentaje de proteína en productos de la carne se determina multiplicando el porcentaje de N, determinado por el método Kjeldahl, por el factor arbitrario 6.25. Una muestra de desperdicio de carne procesada, que pesa 2.000 g, se digiere con $H_2SO_4$ concentrado y Hg como catalizador, hasta que el N presente ha sido convertido en $NH_4HSO_4$. Éste es tratado con exceso de NaOH y el $NH_3$ liberado se atrapa en 50 ml de $H_2SO_4$ en una pipeta (1.000 ml ≃ 0.01860 g de $Na_2O$). El ácido en exceso requiere 28.80 ml de NaOH (1.000 ml ≃ 0.1266 g de ftalato ácido de potasio, $KHC_8H_4O_4$). Calcule el porcentaje de proteína en el desperdicio de carne.

*11-73. Una muestra de leche que pesa 5.00 g se digiere con $H_2SO_4$ concentrado, más un catalizador y el nitrógeno de la proteína se convierte en $NH_4HSO_4$. Se agrega un exceso de NaOH y el $NH_3$ liberado se atrapa en 25.0 ml de $H_2SO_4$ diluido. El ácido en exceso requiere después 28.2 ml de NaOH, del cual 31.0 ml son equivalentes a 25.8 ml del $H_2SO_4$ diluido.

El ácido y la base se estandarizan extrayendo el $NH_3$ de 1.00 g de $NH_4Cl$ puro, pasándolo por 25.0 ml del $H_2SO_4$ diluido mencionado y titulando el exceso de ácido con dicho NaOH. Se encuentra que se requieren 11.3 ml del NaOH.

El factor arbitrario para convertir N en proteína, en la leche y sus derivados, es de 6.38. Calcule el porcentaje de proteína en la muestra de leche mencionada.

*11-74. Cuando una solución acuosa de un nitrato se trata con NaOH + Al metálico, el nitrato se reduce según la ecuación $3NO_3^- + 8Al + 5OH^- + 2H_2O \longrightarrow 8AlO_2^- + 3NH_3$. Si en el análisis de una muestra de salitre ($NaNO_3$ natural) el $NH_3$ liberado se atrapa en *A* ml de $H_2SO_4$ (1.000 ml ≃ *B* milimoles de $K_2O$) y después el exceso de ácido requiere *C* ml de NaOH (1.000 ml ≃ *D* milimoles de $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) para su neutralización, ¿cuántos g de $NaNO_3$ (peso formular = 85.01) están presentes?

11-75. De los datos siguientes, encuentre el porcentaje de pureza de una muestra de $KHSO_4$: Muestra = 1.2118 g; 1.000 ml de HCl ≃ 1.206 ml de NaOH; 1.000 ml de HCl ≃ 0.02198 g de $Na_2CO_3$; HCl usado = 1.53 ml; NaOH usado = 26.28 ml.

11-76. Una muestra de sal de rochelle, $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, que contiene sólo materia inerte, se calcina a $KNaCO_3$ y el producto se titula con $H_2SO_4$. A partir de los datos siguientes, calcule el porcentaje de pureza de la muestra: Peso de la muestra = 0.9500 g; $H_2SO_4$ usado = 43.65 ml; NaOH usado para retitular = 1.72 ml; 1.000 ml de $H_2SO_4$ ≃ 1.064 ml de NaOH; el NaOH contiene el equivalente de 4.090 g de $Na_2O$ por litro.

11-77. Una muestra de leche de magnesia [suspensión de $Mg(OH)_2$], que pesa 5.000 g, se titula con $HNO_3$ estándar y requiere 40.10 ml. ¿Cuál es el porcentaje de MgO en la muestra si 20.11 ml del $HNO_3$ neutraliza justamente el $NH_3$ que puede liberarse de 5.000 milimoles de $(NH_4)_3AsO_4 \cdot 5H_2O$?

**11-78.** El número de saponificación de una grasa o un aceite se define como el número de mg de KOH sólido requerido para saponificar 1.000 g de la grasa o del aceite. A una muestra de mantequilla que pesa 2.010 g se agregan 25.00 ml de solución de KOH 0.4900 *N*. Después que la saponificación se completa, se encuentra que se requieren 8.13 ml de HCl 0.5000 *N* para neutralizar el exceso de ácido. ¿Cuál es el número de saponificación de la mantequilla?

**11-79.** Para un análisis en laboratorio, se dan muestras de ácido oxálico mezclado con materia inerte para determinar por titulación acidimétrica la fuerza del ácido en función del porcentaje de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Sin embargo, una muestra de tartrato ácido de potasio puro, $KHC_4H_4O_6$, se incluye entre las muestras. ¿Qué porcentaje de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ se encontraría en este caso?

**11-80.** Por el método de Kjeldahl se determina el N en 0.500 g de urea pura, $CO(NH_2)_2$. El $NH_3$ producido se atrapa en 150 ml de $H_2SO_4$ 0.1200 *N*. ¿Cuántos ml de solución de NaOH se requerirían para el ácido en exceso si 1.000 ml del NaOH es equivalente a 0.00700 g de ácido oxálico hidratado?

**11-81.** Una muestra de vinagre que pesa 10.52 g se titula con NaOH. El punto final se sobrepasa y la solución se retitula con HCl. De los datos siguientes, calcule la acidez del vinagre en función del porcentaje de ácido acético, $CH_3COOH$: NaOH usado = 19.03 ml; HCl usado = 1.50 ml; 1.000 ml de HCl ≈ 0.02500 g de $Na_2CO_3$; 1.000 ml de NaOH ≈ 0.06050 g de ácido benzoico ($C_6H_5COOH$).

**11-82.** Los químicos en agricultura utilizan el factor arbitrario 6.25 para convertir los porcentajes de N en los productos de la carne, a porcentajes de proteína. Un producto procesado de desperdicio de carne de puerco se vende con una garantía de 70.00% de proteína mínimo. Una muestra que pesa 1.000 g se digiere con $H_2SO_4$ y un catalizador y el N se convierte en $NH_4HSO_4$. Cuando se trata con exceso de NaOH, se libera el $NH_3$ y es atrapado en 25.00 ml de $H_2SO_4$ (1.000 ml ≈ 0.05415 g de HgO). ¿Cuál es el volumen máximo de NaOH 0.5110 *N* requerido para titular el exceso de ácido si la muestra se apega a la garantía?

## 11-11 Problemas en los cuales el volumen de la titulación tiene una relación dada con el porcentaje

En los laboratorios comerciales en donde diariamente se hacen muchas titulaciones similares, a menudo es conveniente simplificar los cálculos tomando cada vez para los análisis un peso de una muestra tal, que el volumen de solución estándar utilizado guarde una relación simple con el porcentaje del constituyente deseado. Las ventajas que se derivan de tal procedimiento son las mismas que se estudiaron en la sección 8-5 y los cálculos son, en principio, similares. En el problema volumétrico, también es posible fijar el peso de la muestra y determinar la normalidad de la solución de titulación que debe usarse para cumplir con una condición similar, aunque este tipo de problema es menos frecuente en la práctica. En el trabajo práctico es más fácil variar el peso de una muestra que la concentración de una solución. En cualquier caso, el peso requerido de muestra o normalidad de solución se encuentra mejor aplicando directamente la fórmula previamente deducida:

$$\frac{\text{ml}_s \times N_s \times \text{p.m.eq.}_x}{\text{peso de la muestra}} \times 100 = \text{porcentaje}_x$$

En este tipo de problema siempre se encontrará que, de los cinco factores, dos son conocidos y hay una relación entre otros dos, lo cual hace posible determinar el quinto factor.

**Ejemplo 1** ¿Qué peso de sosa debe tomarse para un análisis tal, que el porcentaje de $Na_2O$ presente pueda encontrarse multiplicando por 2 el número de mililitros de solución ácida 0.2000 $N$ usada en la titulación?

*Solución*

$$\frac{\text{ml}_s \times N_s \times \text{p.m.eq.}_x}{\text{peso de la muestra}} \times 100 = \text{porcentaje}_x$$

En el problema dado, se conocen $N_s$ y p.m.eq.$_x$. También existe una relación entre los ml y el porcentaje en donde

$$\text{ml} \times 2 = \%$$

Sustituyendo en la ecuación general,

$$\frac{\text{ml}_s \times 0.2000 \times \text{Na}_2\text{O}/2\,000}{x} \times 100 = \text{ml} \times 2$$

$$\frac{0.2000 \times 62.00/2\,000}{x} \times 100 = 2$$

$$x = 0.3100 \text{ g} \qquad \textit{Resp.}$$

## PROBLEMAS

*11-83. En el análisis del ácido oxálico en que se utiliza una muestra que pesa 1.000 g, ¿cuál debe ser la normalidad del álcali usado para la titulación, de manera que la lectura de la bureta sea igual que la mitad del porcentaje de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$?

*11-84. Una muestra de cierto ácido pesó 0.8250 g y se tituló con álcali 0.2000 $N$. Después que se calculó la pureza de la muestra en función del porcentaje de constituyente A, se encontró que el porcentaje obtenido era justamente igual que el peso equivalente de A como ácido. ¿Qué volumen de titulación se utilizó?

*11-85. Una muestra de piedra caliza se titula para su valor como agente neutralizador. Se toma una muestra de 1.000 g. ¿Cuál debe ser la normalidad del ácido para titular de manera que cada 10 ml representen el $4\frac{1}{2}\%$ del valor de neutralización expresado en términos del porcentaje de CaO?

*11-86. Se deben analizar volumétricamente muestras de solución para limpiar metales con el fin de determinar su acidez y los resultados deben expresarse en función de ml de $H_2SO_4$ (gravedad específica 1.84, con 95.60% de $H_2SO_4$ en peso). Los gramos específicos de la solución limpiadora es 1.270 y se toman 25 ml de una pipeta para analizar. ¿Cuál debe ser la normalidad del álcali estándar para satisfacer las condiciones siguientes: (*a*) Cada ml usado representa el equivalente de 0.100 ml del $H_2SO_4$ de con-

centración especificada en la porción de 25 ml; (*b*) el porcentaje de sulfato de hidrógeno puro es la décima parte de la lectura de la bureta?

*11-87. ¿Qué peso de sosa debe tomarse para un análisis, de manera que, al usar HCl 0.5000 *N* para titular, (*a*) la lectura de la bureta iguale el porcentaje de $Na_2O$, (*b*) el triple de la lectura de la bureta sea igual que el porcentaje de $Na_2O$, (*c*) cada 3 ml representen el 1% de $Na_2O$, (*d*) cada ml represente 3% de $Na_2O$, (*e*) la lectura de la bureta y el porcentaje de $Na_2O$ estén en la relación 2:3, respectivamente?

11-88. ¿Qué peso de sosa debe tomarse para un análisis de manera que cuando se titule con HCl [1.00 ml $\approx$ 2.00 ml de solución de $Ba(OH)_2 \approx$ 0.0254 g de $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$] la lectura de la bureta sea $\frac{3}{4}$ del porcentaje de $Na_2O$ combinado en la sosa?

11-89. Una muestra de materia orgánica nitrogenada que pesa 2.000 g se digiere con $H_2SO_4$ concentrado y un catalizador hasta que el N en la muestra se convierte en $NH_4HSO_4$. Cuando se agrega NaOH, se libera $NH_3$, que se atrapa en una solución de $H_3BO_3$. Después se titula con HCl directamente y el $H_3BO_3$ no tiene ningún efecto cuantitativo. ¿Cuál debe ser el valor de cada ml del HCl en términos de g de $Na_2CO_3$, si la lectura de la bureta es $2\frac{1}{2}$ veces el porcentaje de N en el material?

11-90. Se debe analizar una muestra de cal viva para determinar el CaO y el $CaCO_3$, titulando con HCl 0.3572 *N*. Se desea empezar con una muestra que pesa 10.00 g, mezclando con $H_2O$, diluyendo y tomando fracciones proporcionales de tal volumen que (*a*) cuando se titule con el HCl [con indicador de fenolftaleína, en cuyo caso sólo se neutraliza el $Ca(OH)_2$], el número de ml represente directamente el porcentaje de CaO libre y *b*) cuando se titule añadiendo un exceso del HCl, calentando y retitulando con NaOH de la misma normalidad que el HCl, el número neto de ml de HCl usado represente directamente el porcentaje total de CaO libre y combinado. ¿Qué porción fraccionaria debe tomarse en cada caso?

## 11-12 Cómo determinar la proporción en la cual los componentes están presentes en una mezcla

Los problemas para determinar la proporción en la cual los componentes están presentes en una mezcla a partir de valores de titulación son idénticos, en principio, a los problemas de cloruro doble en análisis gravimétrico (véase la sección 8-8, ejemplo 2) y el mismo método algebraico de solución puede ser adecuado. El mismo tipo de análisis también puede aplicarse a los métodos de oxidación y reducción.

Como se vio en la sección 8-8, la precisión del resultado de un análisis de este tipo es usualmente menor que el de los datos proporcionados y a menudo disminuye el número de cifras significativas que pueden conservarse en la respuesta numérica.

**Ejemplo 1** Si 0.5000 g de una mezcla de $CaCO_3$ y $BaCO_3$ requieren 30.00 ml de una solución de HCl 0.2500 *N* para su neutralización, ¿cuál es el porcentaje de cada componente?

*Solución* Sea

$x$ = número de g de $CaCO_3$
$y$ = número de g de $BaCO_3$

Entonces

$$x + y = 0.5000 \tag{1}$$

$$\text{No. de g m.eq. de } CaCO_3 \text{ presente} = \frac{x}{CaCO_3/2{,}000} = \frac{x}{0.05004}$$

$$\text{No. de g m.eq. de } BaCO_3 \text{ presente} = \frac{y}{BaCO_3/2{,}000} = \frac{y}{0.09869}$$

$$\text{No. de g m.eq. de HCl usado} = 30.00 \times 0.2500$$

Por lo tanto:

$$\frac{x}{0.05004} + \frac{y}{0.09868} = 30.00 \times 0.2500 \tag{2}$$

Resolviendo simultáneamente las ecuaciones (1) y (2),

$x = 0.247$

$y = 0.253$

$$\left.\begin{aligned} CaCO_3 &= \frac{0.247}{0.5000} \times 100 = 49.4\% \\ BaCO_3 &= \frac{0.253}{0.5000} \times 100 = 50.6\% \end{aligned}\right\} \quad \textit{Resp.}$$

## 11-13 Análisis del ácido sulfúrico fumante

**CASO A**

Una titulación importante es la relacionada con el análisis del ácido sulfúrico fumante (oleum). Esta sustancia puede considerarse como una solución de trióxido de azufre $SO_3$ en sulfato de hidrógeno, $H_2SO_4$ y cuando no está presente ningún otro componente, el análisis se hace disolviendo en agua una muestra pesada y titulándola con álcali estándar.

**Ejemplo 1** Una muestra de ácido sulfúrico fumante que pesa 1.000 g, cuando se disuelve en agua, requiere 21.41 ml de solución de NaOH 1.000 $N$ para su neutralización. ¿Cuál es el porcentaje de cada componente?

*Solución*

*Método* 1. Puesto que el ácido sulfúrico fumante es una mezcla de dos componentes puros, el problema puede resolverse por el método mencionado en la sección precedente. Sea

$x$ = peso de $SO_3$ libre

$y$ = peso de $H_2SO_4$

$x + y = 1.000$

$$\frac{x}{SO_3/2{,}000} + \frac{y}{H_2SO_4/2\,000} = 21.41 \times 1.000$$

Resolviendo las dos ecuaciones simultáneamente,

$$\left.\begin{aligned} x &= 0.222 \text{ g } SO_3 \quad = 22.2\% \\ y &= 0.778 \text{ g } H_2SO_4 \quad = 77.8\% \end{aligned}\right\} \quad \textit{Resp.}$$

*Método* 2. Al disolver el oleum, el $SO_3$ se une con parte del $H_2O$ para formar $H_2SO_4$. Si el porcentaje total de ácido se calcula en términos de $H_2SO_4$, se obtiene el siguiente resultado:

$$\frac{21.41 \times 1.000 \times H_2SO_4/2\,000}{1.000} \times 100 = 105.0\%$$

Puesto que en la mezcla original $SO_3 + H_2SO_4 = 100.00\%$, la diferencia del 5.0% es originada por el agua que se combina con el $SO_3$. El $SO_3$ y el $H_2O$ se combinan mol a mol.

$$\left.\begin{aligned} 5.0 \times \frac{SO_3}{H_2O} &= \%\ SO_3 \\ &= 22.2\%\ SO_3 \\ 100.0 - 22.2 &= 77.8\%\ H_2SO_4 \end{aligned}\right\} \quad \textit{Resp.}$$

CASO B

El ácido sulfúrico fumante a menudo contiene pequeñas cantidades de $SO_2$ con el que el agua forma $H_2SO_3$ y se incluye en la titulación del álcali:

$$H_2SO_3 + 2OH^- \longrightarrow SO_3^{=} + 2H_2O$$

Esto sucede cuando se usa fenolftaleína como indicador. Con anaranjado de metilo el cambio de color tiene lugar en la etapa del bisulfito:

$$H_2SO_3 + OH^- \longrightarrow HSO_3^- + H_2O$$

En caso de haber $SO_2$ presente, su cantidad se determina normalmente en una muestra separada por titulación con un agente oxidante estándar y los otros componentes se calculan después a partir de los valores de titulación en la forma normal, con una corrección por el volumen de álcali utilizado por el $SO_2$.

**Ejemplo 2** Una muestra de ácido sulfúrico fumante, contiene $H_2SO_4$, $SO_3$ y $SO_2$, pesa 1.000 g y se encuentra que requiere 23.47 ml de álcali 1.000 *N* para su neutralización (fenolftaleína como indicador). Una muestra separada muestra la presencia de 1.50% de $SO_2$. Encuentre los porcentajes de $SO_3$ y $H_2SO_4$ "libres" y $SO_3$ "combinado".

*Solución*

$$\text{Volumen de álcali usado para el } SO_2 = \frac{0.0150}{1.000 \times SO_2/2\,000} = 0.47 \text{ ml}$$

$S + 2O^{-2}$

Volumen de álcali usado para el $H_2SO_4 + SO_3 = 23.47 - 0.47 = 23.00$ ml %

$H_2SO_4 + SO_3 = 100.00 - 1.50 = 98.50$

Sea

$x$ = peso de $SO_3$

$y$ = peso de $H_2SO_4$

$$x + y = 0.9850$$

$$\frac{x}{SO_3/2{,}000} + \frac{y}{H_2SO_4/2{,}000} = 23.00 \times 1.000$$

Despejando,

$$\left.\begin{aligned} x &= 0.636 \text{ g } SO_3 \quad = 63.6\% \\ y &= 0.349 \text{ g } H_2SO_4 = 34.9\% \end{aligned}\right\} \quad \textit{Resp.}$$

$$\text{Combined } SO_3 = 34.9 \times \frac{SO_3}{H_2SO_4} \times 28.5\% \qquad \textit{Resp.}$$

## PROBLEMAS

*11-91. Una mezcla que consiste exclusivamente en $Li_2CO_3 + BaCO_3$ pesa 1.000 g y requiere 15.00 ml de HCl 1.000 $N$ para su neutralización. Encuentre el porcentaje de $BaCO_3$ y de Li combinado en la muestra.

*11-92. ¿Qué peso de $BaCO_3$ debe agregarse a 1.000 g de $Li_2CO_3$ de manera que $A$ gramos de la mezcla requieran, para neutralización, el mismo volumen de ácido estándar que $A$ gramos de $CaCO_3$?

*11-93. Una muestra que consiste enteramente en $CaCO_3 + SrCO_3$ pesa 0.5000 g y requiere 30.00 ml de $H_2SO_4$ 0.2726 $N$ para neutralización. (*a*) ¿Cuál sería la pérdida en peso de la muestra original por fuerte calcinación? (*b*) ¿Qué peso de $CaSO_4 + SrSO_4$ se forma por la neutralización? (*c*) ¿Cuál es el peso de $CaCO_3$ en la muestra original?

*11-94. El peso combinado de LiOH, KOH y $Ba(OH)_2$ en una mezcla es 0.5000 g y se requieren 25.43 ml de ácido 0.5000 $N$ para neutralización. El mismo peso de muestra con $CO_2$ da un precipitado de $BaCO_3$, que requiere 5.27 ml del ácido mencionado para su neutralización. Encuentre los pesos de LiOH, KOH y $Ba(OH)_2$ en la mezcla original.

*11-95. Una mezcla de $BaCO_3$ puro y de $Na_2CO_3$ puro pesa 1.000 g y tiene la potencia neutralizadora total de 15.37 miliequivalentes de $CaCO_3$. Calcule el porcentaje de $CO_2$ combinado en la mezcla y el peso de $Li_2CO_3$ que tenga la misma potencia neutralizadora que 1.000 g de dicha mezcla.

*11-96. Se encuentra, por titulación, que la acidez total de cierta mezcla de ácido sulfúrico fumante (sin contenido de $SO_2$ ni otra impureza) es de 108.5% cuando se expresa en términos de $H_2SO_4$. Encuentre el porcentaje de $SO_3$ libre en la muestra.

*11-97. Una muestra de ácido sulfúrico fumante que contiene sólo $SO_3$ y $H_2SO_4$ se titula y se encuentra que el $SO_3$ total (libre y combinado) es de 84.00%. ¿Cuál es el porcentaje de $H_2SO_4$ en la muestra original?

*11-98. Una solución de $SO_3$ en $H_2SO_4$ requiere 65.10 ml de álcali 0.9000 *N* para la titulación de una muestra que pesa 2.604 g. ¿Cuál es la proporción en peso de $SO_3$ libre a $H_2SO_4$ en la muestra?

*11-99. Se encuentra que una muestra de oleum, consistente en una solución de $SO_3$ y $SO_2$ en $H_2SO_4$, contiene 2.06% de $SO_2$. Una muestra que pesa 1.5000 g requiere 21.64 ml de KOH 1.5000 *N* para neutralización completa. ¿Cuáles son los porcentajes de $SO_3$ libre y de $H_2SO_4$ en la muestra?

11-100. Una muestra que, se supone es $CaCO_3$ puro, se usa para estandarizar una solución de HCl. La sustancia en realidad era una mezcla de $MgCO_3$ y $BaCO_3$, pero la estandarización fue correcta a pesar de la suposición errónea. Encuentre el porcentaje de MgO combinado en la mezcla.

11-101. Se sabe que una muestra de $P_2O_5$ contiene $H_3PO_4$ como única impureza. La muestra se pesa en un recipiente cerrado, el recipiente se abre bajo el agua ($P_2O_5 + 3H_2O \longrightarrow 2H_3PO_4$) y la solución se titula con NaOH estándar para formar $Na_2HPO_4$ en el punto final. Si se usaron *A* ml de NaOH *B N* para una muestra de *C* gramos, establezca una expresión para demostrar cómo pudo determinarse el número de gramos de $P_2O_5$ libre en la muestra original. Exprese todos los pesos miliequivalentes.

11-102. La titulación de una muestra de ácido sulfúrico fumante sin contenido de $SO_2$ muestra la presencia del equivalente de 109.22% de $H_2SO_4$. Calcule la composición porcentual de la muestra y el porcentaje de $SO_3$ combinado.

11-103. Una muestra de oleum que pesa 1.762 g requiere 42.80 ml de NaOH 0.8905 *N* para su neutralización. Calcule la proporción en peso de $SO_3$ libre a $SO_3$ combinado en la muestra.

11-104. Un oleum consiste en una mezcla de $SO_2$, $SO_3$ y $H_2SO_4$. Por medio de una titulación oxidimétrica se encuentra que la cantidad de $SO_2$ en el material es de 1.50%. Una mezcla que pesa 1.200 g requiere 25.21 miliequivalentes de base para la neutralización completa de los tres componentes. ¿Cuáles son los porcentajes de $SO_3$ libre y combinado en la muestra?

11-105. Una mezcla de ácido acético puro y anhídrido acético se disuelve en $H_2O$ y se titula con NaOH. Se encuentra que la acidez de la muestra expresada en términos de $CH_3COOH$ es de 114.0%. ¿Cuál es la composición en la mezcla original? El anhídrido acético reacciona con el agua para formar el ácido acético: $(CH_3CO)_2O + H_2O \longrightarrow 2CH_3COOH$.

## 11-14 Indicadores

Un indicador se utiliza en análisis volumétrico con el propósito de detectar el punto en el cual una reacción se completa justamente. Los indicadores usados en acidimetría y alcalimetría son, en general, agentes colorantes orgánicos, que son ya sea ácidos débiles (como la fenolftaleína) o bases débiles (como el anaranjado de metilo), y el cambio de color que sufren puede atribuirse al hecho de que el arreglo de átomos en sus moléculas es un poco diferente del arreglo de los átomos en las moléculas de sus sales correspondientes.

Considérese un indicador ácido orgánico débil de fórmula general HX. El ácido se ioniza como sigue: $HX \rightleftharpoons H^+ + X^-$. La molécula HX no disociada es, por

ejemplo, incolora; el ion $X^-$ tiene color normalmente por un rearreglo de átomos para formar una estructura quinoide. En solución acuosa, la ionización del ácido es tan ligera, que el color del ion es demasiado velado para poder verse. Sin embargo, la adición de una sustancia alcalina a la solución, al reaccionar con el ion hidrógeno, desplaza el equilibrio hacia la derecha e incrementa la concentración del ion $X^-$ hasta el punto en que su color llega a ser visible. La constante de ionización del indicador mencionado es $\frac{[H^+][X^-]}{[HX]} = K$ y se llama *constante del indicador*. Si se supone que con este tipo de indicador se detiene una titulación cuando la mitad de las moléculas no ionizadas han sido convertidas por una base en la forma iónica coloreada, entonces $[HX] = [X^-]$ y la constante del indicador es igual que la concentración de iones hidrógeno de la solución en el punto final.

En forma similar, un indicador básico débil de fórmula general XOH se ioniza como sigue: $XOH \rightleftharpoons X^+ + OH^-$ y la constante de ionización (= constante del indicador) es $\frac{[X^+][OH^-]}{[XOH]} = K$. En solución acuosa, el color de la molécula de XOH predomina, pero la adición de ácido aumenta la concentración de la forma $X^+$ y el color cambia. Si se supone que el cambio de color es visible cuando las tres cuartas partes de XOH se han convertido en $X^+$, entonces la concentración de iones hidroxilo en el punto final es igual que K/3.

Con una concentración dada de indicador, el cambio de color tiene lugar en un punto en donde la concentración de iones hidrógeno o de iones hidroxilo en la solución ha llegado a un valor definido, característico del indicador en cuestión. Así, una solución que contiene alrededor del 0.001% de fenolftaleína vira de incoloro a rosado, cuando la concentración de iones hidroxilo ha alcanzado el valor de $1 \times 10^{-5}$ moles/litro, aproximadamente, y la concentración correspondiente a $1 \times 10^{-9}$ moles/litro (pH = 9). En la figura 4 se muestran

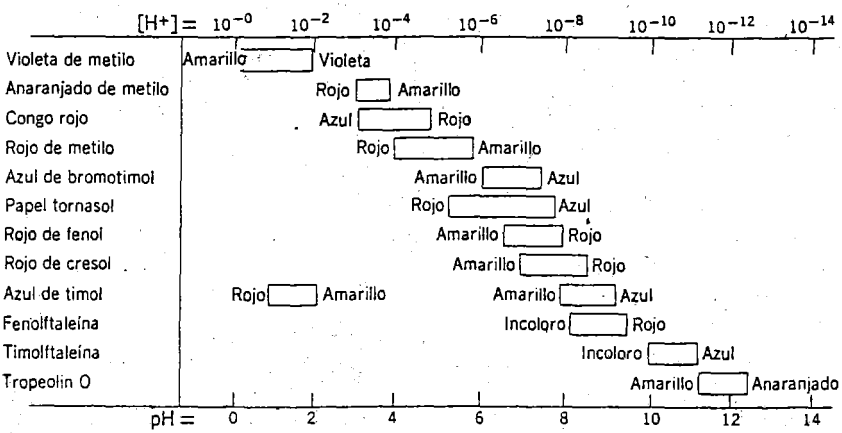



Fig. 4 Concentraciones de iones hidrógeno y valores del pH requeridos para producir el cambio de color indicado en soluciones diluidas (0.001%) de algunos de los indicadores más comunes.

las concentraciones aproximadas de iones hidrógeno y de iones hidroxilo a las cuales las soluciones diluidas de los indicadores comunes cambian de color. Se notará que en esta gráfica cada cambio de color cubre cierto rango de valores de pH. Puede decirse que cada indicador tiene un *diferencial de pH* dentro del cual la transición en el color es gradual; el analista puede detener una titulación en cualquier punto dentro del rango en cuestión.

## 11-15 Punto de equivalencia

El *punto de equivalencia* en cualquier titulación es el punto en el cual la cantidad agregada de solución de titulación equivale, químicamente, a la cantidad de sustancia que se está titulando; el analista intenta hacer coincidir el *punto final* (es decir, el punto en donde un indicador cambia de color) con ésta. En una titulación acidimétrica o alcalimétrica el punto de equivalencia no es necesariamente el mismo que el *punto neutro* (pH = 7.00 a 25 °C). Por ejemplo, en la titulación del ácido acético con hidróxido de sodio, cuando el último ha sido agregado en una cantidad equivalente al primero, la acidez de la solución es la misma que la que resulta de disolver la cantidad correspondiente de acetato de sodio en agua. Tal solución es básica, debido a la hidrólisis de la sal. En forma semejante en la titulación de una base débil con un ácido fuerte, el punto de equivalencia es un punto en donde la solución es ligeramente acidulada (pH $<$ 7.00).

En igualdad de condiciones, el indicador correcto para una titulación dada es aquel en el cual el cambio de color tiene lugar cuando la solución tiene el valor pH que existe en una solución que se obtiene disolviendo en el mismo volumen de agua la sal formada por la neutralización. En otras palabras, un indicador debe escogerse para que cambie de color en un valor pH aproximadamente igual que el valor del pH en el punto de equivalencia. En la siguiente sección se muestra cómo puede calcularse ese valor del pH.

## 11-16 Cambio de la concentración de iones hidrógeno durante las titulaciones

Durante una titulación acidimétrica o alcalimétrica, el valor pH de la solución cambia progresivamente y cuando los valores del pH se grafican (en general como ordenadas) contra las lecturas correspondientes de la bureta (normalmente como abscisas), se obtiene una *curva de titulación*, que es una ayuda muy valiosa para determinar el indicador adecuado que debe usarse, para establecer el punto de equivalencia en una titulación potenciométrica (véase el capítulo 16) y para obtener datos sobre la precisión de la titulación.

Aquí se consideran cuatro tipos generales de titulaciones acidimétricas y el método para establecer la curva de titulación en cada caso se ilustra calculando los valores del pH en diferentes puntos en la titulación. Se usará la siguiente simbología:

$$pH = -\log [H^+]$$
$$pOH = -\log [OH^-]$$

$K_w$ = constante del producto iónico del agua = $[H^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14}$ a 25° C

$pK_w = \log K_w = 14.0$ a 25° C

$K_a$ = constante de ionización del ácido débil que se está titulando = $[H^+][X^-]/[HX]$

$pK_a = -\log K_a$

$K_b$ = constante de ionización de la base débil que se está titulando = $[X^+][OH^-]/[XOH]$

$pK_b = -\log K_b$

$C$ = concentración molar en el punto de equivalencia de la sal formada por el proceso de neutralización

**CASO A Acido fuerte titulado con base fuerte; base fuerte titulada con ácido fuerte**

**Ejemplo 1** Se diluyen 20 ml de HCl 0.50 *N* con agua hasta 100 ml y la solución resultante se titula con NaOH 0.50 *N*. Calcule el valor del pH (*a*) al inicio, (*b*) cuando se han agregado 8.0 ml del NaOH, (*c*) en el punto de equivalencia (o sea, cuando se han agregado 20 ml de NaOH), (*d*) cuando se han agregado 30 ml de NaOH. Muestre la forma general de la curva de titulación y muestre la forma de la curva en la titulación inversa de 20 ml de NaOH 0.50 *N* con HCl 0.50 *N*.

*Solución*

(*a*) al principio de la titulación, $[H^+] = 20 \times 0.50 = 10$ meq./100 ml = 0.10 *N* = 0.10 *M* por lo tanto, pH = 1.00.

(*b*) Cuando se han agregado 8.0 ml de NaOH 0.50 *N*, el HCl no neutralizado está a una concentración de $12 \times 0.50 = 6.0$ miliequivalentes/108 ml. $[H^+]$ es, por tanto, $6/108 = 5.56 \times 10^{-2}$ *N* y pH = $-\log (5.56 \times 10^{-2}) = 1.26$.

(*c*) En el punto de equivalencia (cuando se han agregado 20 ml de NaOH) la solución contiene sólo cloruro de sodio disuelto en agua y puesto que no hay hidrólisis apreciable, pH = 7.00.

(*d*) Cuando se han agregado 30 ml de NaOH 0.50 *N*, el volumen de la solución es de 130 ml y $10 \times 0.50 = 5.0$ miliequivalentes de NaOH se encuentran en exceso. La concentración $[OH^-]$ es, por tanto, $5/130 = 3.84 \times 10^{-2}$ *N*, pOH = 1.42 y pH = 12.58.

La gráfica para esta titulación, en la cual las lecturas de bureta mencionadas anteriormente (y otras obtenidas en forma similar) se registran contra los valores del pH correspondientes, se muestra en la figura 5, curva *AA*. La curva, al cruzar la línea de 20 ml, se representa en la figura como una línea vertical. En realidad no es completamente vertical, sino que tiene una ligera pendiente de izquierda a derecha, a medida que pasa hacia arriba. Cruza la línea en un pH de 7.00. A la derecha de la figura se muestran los valores de pH aproximados, en los cuales los indicadores comunes cambian de color. En titulaciones de este tipo el punto de equivalencia verdadero está en pH = 7.00, pero cerca del punto de equivalencia el cambio en pH es tan rápido, que casi cualquier indica-

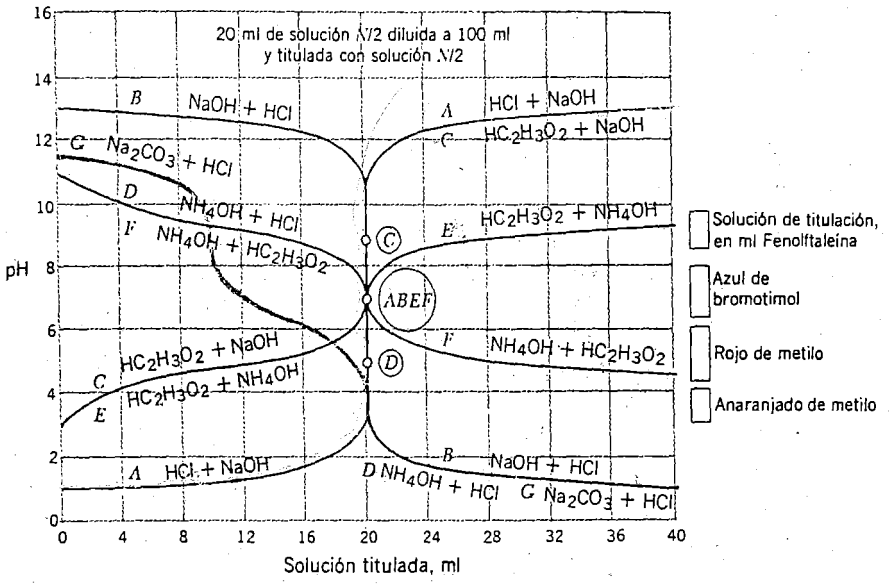



**Fig. 5 Curvas de titulación acidimétrica.**

dor que cambie de color entre un pH de 3 y de 11 puede ser apropiado. En otras palabras, en titulaciones de ácidos fuertes con bases fuertes, aunque se recomienda el uso de un indicador que cambie en pH = 7.00 (por ejemplo azul de bromotimol), el error por el uso de otro indicador, como la fenolftaleína o el anaranjado de metilo, es despreciable y queda dentro del error de lectura en la bureta.

La curva que representa la titulación de 20 ml de NaOH 0.50 $N$ (diluido hasta tener 100 ml) con HCl 0.50 $N$ se muestra en la curva $BB$ de la figura 5. Aquí cada valor del pH es igual que 14 menos el valor correspondiente en la titulación del HCl. También aquí hay una ligera pendiente de izquierda a derecha en la curva al cruzar la línea de 20 ml (en el pH 7.00), y el indicador adecuado se establece como en el caso anterior.

### CASO B Acido débil titulado con base fuerte

**Ejemplo 2** Se diluyen 20 ml de $HC_2H_3O_2$ 0.50 $N$ con agua hasta tener 100 ml y la solución resultante se titula con NaOH 0.50 $N$. Calcule el valor del pH (*a*) al inicio, (*b*) cuando se han agregado 8.0 ml de NaOH, (*c*) en el punto de equivalencia (cuando se han agregado 20 ml de NaOH, (*d*) cuando se han agregado 30 ml de NaOH. Muestre la forma general de la curva de titulación.

*Solución*

(*a*) Al principio de la titulación el valor del pH puede calcularse a partir de la constante de ionización del ácido acético, $K_a = 1.86 \times 10^{-5}$, así

$$HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons H^+ + C_2H_3O_2^-$$

$$\frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = K_a = 1.86 \times 10^{-5}$$

$$\frac{x \times x}{0.10 - x} = 1.86 \times 10^{-5}$$

$$x = 1.36 \times 10^{-3} = [H^+]$$

$$pH = -\log [H^+] = 2.87$$

(*b*) Cuando se han agregado 8.0 ml de NaOH 0.50 *N*, aún hay un exceso de 12.0 ml de ácido acético 0.50 *N* (= 6.0 miliequivalentes), pero el ácido se encuentra considerablemente regulado por el acetato de sodio formado durante la titulación. La concentración de iones acetato (la mayor parte de la sal formada) en este punto es 8.0 × 0.50 = 4.0 miliequivalentes. El volumen total es 180 ml.
Puesto que

$$\frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = K_a = 1.86 \times 10^{-5}$$

$$[H^+] = K_a \frac{[HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-]} = 1.86 \times 10^{-5} \times \frac{6.0/108}{4.0/108}$$

$$= 2.79 \times 10^{-5}$$

$$pH = -\log [H^+] = 4.55$$

(*c*) En el punto de equivalencia (cuando se han agregado 20 ml de NaOH), el valor pH de la solución puede calcularse con cualquiera de las fórmulas siguientes (que son generales para titulaciones de este tipo):

$$pH = -\tfrac{1}{2} \log K_w - \tfrac{1}{2} \log K_a + \tfrac{1}{2} \log C$$

ó

$$pH = \tfrac{1}{2} pK_w + \tfrac{1}{2} pK_a + \tfrac{1}{2} \log C$$

Éstas pueden derivarse considerando las relaciones de equilibrio numérico en el punto de equivalencia en la titulación mencionada. La sal, acetato de sodio, formada en el punto de equivalencia a la concentración *C*, se hidroliza como sigue:

$$C_2H_3O_2^- + H_2O \rightleftharpoons HC_2H_3O_2 + OH^-$$

La expresión de acción de las masas para esta hidrólisis es:

$$(1) \quad \frac{[HC_2H_3O_2][OH^-]}{[C_2H_3O_2^-]} = K$$

$$(2) \quad [H^+][OH^-] = K_w$$

$$(3) \quad \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = K_a$$

Dividiendo (2) entre (3) da (1). Por lo tanto:

$$\frac{[HC_2H_3O_2][OH^-]}{[C_2H_3O_2^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

pero como se ve del equilibrio de hidrólisis mencionado,

$$[HC_2H_3O_2] = [OH^-]$$

y, si la magnitud de la hidrólisis no es demasiado grande,

$$[C_2H_3O_2^-] \cong C$$

Por lo tanto,

$$[OH^-]^2 = C\frac{K_w}{K_a}$$

$$[OH^-] = \sqrt{C\frac{K_w}{K_a}}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

$$= \frac{K_w}{\sqrt{C(K_w/K_a)}}$$

$$\text{pH} = -[\log K_w - (\tfrac{1}{2}\log C + \tfrac{1}{2}\log K_w - \tfrac{1}{2}\log K_a)]$$

$$= -\tfrac{1}{2}\log K_w - \tfrac{1}{2}\log K_a + \tfrac{1}{2}\log C$$

$$= \tfrac{1}{2}pK_w + \tfrac{1}{2}pK_a + \tfrac{1}{2}\log C$$

En este caso, se tiene que $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$, $K_a = 1.86 \times 10^{-5}$, y

$$C = \frac{10 \text{ meq. } NaC_2H_3O_2}{120 \text{ ml soln.}} = 0.0833\ N = 0.0833\ M$$

$$\text{pH} = \frac{14.0}{2} + \frac{4.73}{2} + \frac{(-1.08)}{2} = 8.83$$

(*d*) Más allá del punto de equivalencia, hay un exceso de NaOH presente y los valores de pH son los mismos que en la titulación anterior de HCl con NaOH. Por tanto, los brazos a la derecha de la curva coinciden.

La curva de titulación en este caso está representada por la línea *CC* de la figura 5. El punto *C* muestra el valor del pH (8.83) en el punto de equivalencia. El indicador común que cambia de color en este punto es la fenolftaleína y es el indicador adecuado para la titulación. Como puede verse de la gráfica de titulación, el uso de un indicador como el anaranjado de metilo daría resultados erróneos.

Si se usan bases seminormales, la titulación de ácidos con una constante de ionización menor de alrededor de $10^{-7}$ no es factible. Si se usan bases $\frac{1}{10}$ *N*, la titulación de ácidos con constantes de ionización menores que $10^{-6}$ no es posible. En cualquier caso, la inflexión en el punto de equivalencia no es aguda y el cambio de color, aun del indicador cercano más apropiado, es gradual y se extiende sobre un volumen considerable de la solución de titulación.

La titulación de un ácido polibásico débil ($H_3PO_4$) se ilustra en el problema 11-138.

**CASO C Base débil titulada con ácido fuerte**

**Ejemplo 3** Se diluyen 20 ml de $NH_4OH$ 0.50 $N$ hasta tener 100 ml con agua y se titulan con HCl 0.50 $N$. Calcule el valor del pH ($a$) al inicio, ($b$) en el punto de equivalencia. Muestre la forma general de la curva de titulación

*Solución*

($a$) El cálculo de la concentración de iones hidroxilo al inicio es exactamente similar al cálculo de la concentración de iones hidrógeno en la solución de ácido acético del caso $B$ [véase el ejemplo 2 ($a$) anterior], excepto en que se usa la constante de ionización del $NH_4OH$ ($K_b = 1.75 \times 10^{-5}$). El valor correspondiente del pH es 11.1.

($b$) En el punto de equivalencia, el valor del pH puede calcularse con cualquiera de las fórmulas siguientes (que son generales para titulaciones de este tipo):

$$\text{pH} = -\tfrac{1}{2}\log K_w + \tfrac{1}{2}\log K_b - \tfrac{1}{2}\log C$$

ó

$$\text{pH} = \tfrac{1}{2}\text{p}K_w - \tfrac{1}{2}\text{p}K_b - \tfrac{1}{2}\log C$$

Estas ecuaciones se derivan de la constante de hidrólisis del cloruro de amonio por un método análogo al del caso $B$.

En este caso, se tiene $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$, $K_b = 1.75 \times 10^{-5}$ y $C = 0.0833$.

$$\text{pH} = \frac{14.0}{2} - \frac{4.76}{2} - \frac{(-1.08)}{2}$$

$$= 5.16$$

Éste es el punto $D$ en la curva de titulación $DD$.

El indicador común que cambia de color aproximadamente en este punto es el rojo de metilo. Como se observa en la gráfica, un indicador como la fenolftaleína daría resultados erróneos. El cambio de color sería gradual y el punto final ocurriría considerablemente antes del verdadero punto de equivalencia.

**CASO D Acido débil titulado con base débil, base débil titulada con ácido débil**

Las curvas de titulación para la neutralización de un ácido débil, como el ácido acético, con una base débil, como el hidróxido de amonio, y para la titulación inversa se representan por las curvas $EE$ y $FF$ en la figura 5. El valor pH en el punto de equivalencia puede encontrarse con cualquiera de las fórmulas siguientes (que son generales para titulaciones de este tipo):

$$\text{pH} = -\tfrac{1}{2}\log K_w - \tfrac{1}{2}\log K_a + \tfrac{1}{2}\log K_b$$

o

$$pH = \tfrac{1}{2}pK_w + \tfrac{1}{2}pK_a - \tfrac{1}{2}pK_b$$

Tales titulaciones no tienen ningún valor en trabajo analítico general, ya que, como se ve en la figura, no hay ninguna inflexión repentina en la curva en el punto de equivalencia y ningún indicador tiene un cambio en el color suficientemente marcado para indicar el punto de equivalencia con precisión satisfactoria.

## 11-17 Cálculo del grado de hidrólisis de una sal

Las fórmulas anteriores no sólo son útiles para calcular el valor del pH en el punto de equivalencia de una titulación dada, sino que también pueden usarse para calcular el grado aproximado de hidrolización de una sal de un acido débil y una base fuerte o de una sal de una base débil y un ácido fuerte. Por ejemplo, en la hidrólisis del acetato de sodio ($C_2H_3O_2^- + H_2O \longrightarrow HC_2H_3O_2 + OH^-$). El valor de la concentración de $OH^-$ puede encontrarse a partir del pH calculado con la fórmula adecuada mencionada; el valor de la concentración de acetato es el de la concentración de la sal ($C$) en la fórmula. La relación $[OH^-]$:$[C_2H_3O_2^-]$ indica el grado de hidrólisis de la sal.

**Ejemplo 1** ¿Cuál es el porcentaje de hidrólisis de una solución 0.0010 $M$ de $NH_4Cl$ ($NH_4^+ + H_2O \longrightarrow NH_4OH + H^+$)?

*Solución*

$$pH = \tfrac{1}{2}pK_w - \tfrac{1}{2}pK_b - \tfrac{1}{2}\log C$$

donde $pK_w = 14$

$$pK_b = -\log K_{NH_4OH} = -\log 1.75 \times 10^{-5}$$

$$C = 0.0010$$

Despejando,

$$pH = 6.12$$

$$[H^+] = 10^{-6.12} = 7.6 \times 10^{-7}$$

$$[NH_4^+] = 0.0010$$

$$\text{Grado de hidrólisis} = \frac{[H^+]}{[NH_4^+]} \times 100 = 0.076\% \qquad \textit{Resp.}$$

### PROBLEMAS

(Se supone una temperatura de 25 °C en estos problemas.)

*11-106. (*a*) ¿Cuál es el valor del pH de una solución que tiene una concentración de iones hidroxilo de $4.2 \times 10^{-5}$ $M$? ¿Qué color se daría a la solución (*b*) con anaranjado de metilo, (*c*) con azul de timol?

*11-107. (*a*) ¿Cuál es la concentración de iones $H^+$ de una solución que tiene un valor de pOH de 8.85? (*b*) ¿Qué indicador común cambiaría de color alrededor de esta concentración?

*11-108. En la titulación de una base débil, como el $NH_4OH$, con un ácido fuerte, como el HCl, ¿qué relación existe entre el valor del pH de la solución y la constante de ionización $K_b$ de la base en el punto de la titulación que se encuentra a la mitad del camino hacia el punto de equivalencia?

*11-109. Cierto ácido monobásico débil es incoloro en solución ácida y azul en solución alcalina y sirve como indicador. Suponiendo que el azul se ve cuando las $\frac{2}{5}$ partes del indicador ha sido convertido en iones y que en este punto el valor del pOH de la solución es 3.6, ¿cuál es la constante del indicador?

*11-110. Cierto ácido monobásico débil tiene una constante de ionización de $2.0 \times 10^{-4}$. Si 0.0100 moles se disuelven en $H_2O$ y la solución se diluye hasta tener 200 ml y se titula con NaOH 0.250 $N$, calcule el valor del pH de la solución en los puntos siguientes: (*a*) la solución original, (*b*) $\frac{1}{5}$ del camino al punto de equivalencia, (*c*) en el punto de equivalencia.

*11-111. (*a*) ¿Cuál es el valor del pH de una solución de KCN 0.0100 $M$? (*b*) ¿Del $NH_4Cl$? (*c*) ¿Qué indicador común es apropiado para la titulación con una solución de HCl aproximadamente $N/100$ en $NH_4OH$?

*11-112. ¿Cuál es el porcentaje de hidrólisis en una solución 0.0050 $M$ de acetato de potasio?

*11-113. ¿Cuál es el porcentaje de hidrólisis en una solución 0.10 $M$ de $Na_2CO_3$? (Considere la hidrólisis sólo hasta $HCO_3^-$.)

*11-114. (*a*) ¿Cuáles son el pH, la concentración de iones hidroxilo y el porcentaje de hidrólisis en una solución 0.10 $M$ de NaCN? (*b*) ¿Cuál es el valor del pH de una solución 0.20 $M$ de formato de amonio?

*11-115. En una solución acuosa de KClO, ¿cuántos moles por litro de $ClO^-$ están presentes, si la solución tiene una concentración de iones $OH^-$ de $2.0 \times 10^{-6}$ $M$?

*11-116. Una muestra de 6.00 g de vinagre se diluye con agua hasta tener 50.0 ml y se titula con NaOH 0.505 $N$. Después que se agregan 12.40 ml de la base, se encuentra que es necesario regresar la titulación al punto de equivalencia, con 2.00 ml de HCl 0.606 $N$. (*a*) ¿Cuál es la acidez del vinagre en términos del porcentaje del ácido acético? (*b*) Suponiendo que éste es el único ácido presente en el vinagre, calcule el valor del pH de la solución en el punto de equivalencia al final de la titulación mencionada. (*c*) ¿La fenolftaleína es el indicador adecuado para esta titulación?

*11-117. Cuando una solución de cierta base orgánica débil de fórmulas tipo ROH se titula con HCl, el valor del pH a $\frac{2}{3}$ del camino al punto de equivalencia es 8.90. ¿Cuál es la constante de ionización de la base?

*11-118. En solución 0.100 $M$, un ácido de la fórmula XH (en la cual X representa un radical orgánico) se encuentra ionizado en un 1.00%. ¿Cuál es el valor del pH de una solución 0.0100 $M$ de la sal NaX?

*11-119. Si 400 ml de una solución que contiene $NH_4OH$ se titula con HCl 0.250 $N$, se requieren 40.0 ml del ácido para alcanzar el punto de equivalencia. (*a*) ¿Cuál es el pH de la solución al principio de la titulación a la mitad del punto de equivalencia y en el punto de equivalencia? (*b*) ¿Qué indicador sería el adecuado?

*11-120. El ácido fórmico, HCOOH, es monobásico y se encuentra ionizado al 4.6% en una solución 0.100 $M$. (*a*) Calcule la constante de ionización del HCOOH. (*b*) Si 50.0 ml de HCOOH 0.100 $N$ se diluyen hasta tener 250 ml y se titulan con NaOH 0.200 $N$, ¿cuál será el pH en el punto de equivalencia? (*c*) ¿Qué indicador sería el adecuado?

11-121. (*a*) ¿Cuál es el valor del pOH de una solución cuya concentración de iones $H^+$ es $9.0 \times 10^{-10}$ $M$? (*b*) ¿Qué indicador común cambiaría de color aproximadamente esta concentración?

11-122. (*a*) ¿Cuál es la concentración de iones hidroxilo de una solución que tiene un valor pH de 6.30? (*b*) ¿Qué color se da a la solución con congo rojo?, ¿con rojo cresol?

11-123. Deduzca la fórmula $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_w - \frac{1}{2}\text{p}K_b - \frac{1}{2}\log C$, que representa el valor del pH en el punto de equivalencia en la titulación de una base débil con un ácido fuerte.

11-124. Cierta base orgánica monoácida débil se utiliza como indicador. Suponiendo que el cambio de color se ve cuando $\frac{1}{3}$ del indicador ha sido convertido en iones y que en ese punto el pH de la solución es 4.8, ¿cuál es la constante del indicador?

11-125. En la titulación de una solución de cierta base monoácida con HCl y rojo de metilo como indicador, la aparición de un tono de rosa en la solución se toma como el punto final. Bajo la suposición de que la concentración de la solución salina es de 0.100 $N$ y que el indicador usado es el más adecuado para esta titulación, ¿cuál es la constante de ionización aproximada de la base?

11-126. ¿Cuál es la concentración de $OH^-$ de una solución 0.100 $M$ de cianuro de amonio?

11-127. En solución 0.200 $M$, una base de la fórmula XOH (en la cual X representa un radical orgánico) se encuentra ionizada al 0.500%. ¿Cuál es el pH de una solución 0.0500 $M$ de la sal XCl?

11-128. El ácido benzoico, $C_6H_5COOH$, es monobásico con una constante de ionización de $6.6 \times 10^{-5}$. Una muestra de ácido puro que pesa 0.610 g se disuelve en 500 ml de agua y se titula con NaOH 0.500 $N$. (*a*) Calcule el pH de la solución al principio de la titulación, a la mitad del punto de equivalencia y en el punto de equivalencia. (*b*) ¿Cuál es el indicador apropiado para esta titulación? (*c*) Elabore un esquema de la curva de titulación.

11-129. ¿Cuál es el porcentaje de hidrólisis en una solución 0.0500 $M$ de $NaNO_2$?

11-130. ¿Cuántas veces se incrementa el porcentaje de hidrólisis del $NH_4NO_3$ cuando su solución 0.10 $M$ se diluye diez veces?

11-131. ¿Cuál es el valor del pH de una solución 0.10 $M$ en $KHCO_3$? (Véase la sección 5-14.)

11-132. ¿Cuántos gramos de cada una de las siguientes sustancias deben disolverse en 100 ml para que la solución resultante tenga un valor del pH de 9.0: (*a*) $NH_3$, (*b*) NaOH, (*c*) $KNO_2$?

11-133. ¿Cuál es el porcentaje de hidrólisis en una solución de $Na_3PO_4$ ($PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{=} + OH^-$)?

11-134. En la titulación de un ácido monobásico débil con una base fuerte, ¿cuál es la relación entre el valor del pH de la solución y la constante de ionización del ácido $K_a$ en el punto de la titulación que se encuentra a $\frac{2}{3}$ del punto de equivalencia?

11-135. Cierta amina orgánica es una base monoácida débil, como el $NH_4OH$. Su constante de ionización es $1.0 \times 10^{-4}$. (*a*) Si se titulan 100 ml de una solución 0.020 $M$, con

HCl 0.020 *N* ¿cuál es la concentración de iones hidroxilo en el punto de equivalencia? (*b*) ¿Cuál de los siguientes cuatro indicadores sería el más adecuado para la titulación: anaranjado de metilo, fenolftaleína, rojo de metilo o azul de bromotimol? (*c*) Grafique cuidadosamente la curva de titulación (pH contra ml) y demuestre a partir de ella por qué los otros tres indicadores no serían adecuados. (*d*) Muestre claramente las posiciones de los pH 4, 7 y 10 en la gráfica.

**11-136.** El ácido propiónico es monobásico con una constante de ionización de $1.6 \times 10^{-5}$. Si 0.100 moles del ácido puro se disuelven en 100 ml y se titulan con NaOH 4.00 *N*, calcule el valor del pH (*a*) de la solución original, (*b*) de la solución cuando el ácido se encuentra neutralizado a las $\frac{2}{3}$ partes, (*c*) en el punto de equivalencia.

**11-137.** Cuando una solución de ácido monobásico orgánico débil se titula con NaOH, el punto de equivalencia se encuentra cuando se han agregado 40.0 ml de NaOH. Si en el punto en el cual se habían agregado 16.0 ml de NaOH el pH de la solución fue de 6.20, ¿cuál es la constante de ionización del ácido orgánico?

**11-138.** En la titulación de cierta solución de $H_3PO_4$ con NaOH 0.300 *N*, se encontró que los valores del pH correspondientes a los volúmenes agregados de NaOH fueron los siguientes: 0.01 ml = 1.71; 4.0 ml = 1.81; 8.0 ml = 1.99; 10.0 ml = 2.13; 11.0 ml = 2.30; 11.5 ml = 2.51; 12.0 ml = 3.50; 12.5 ml = 4.59; 13.0 ml = 4.81; 14.0 ml = 5.01; 16.0 ml = 5.22; 18.0 ml = 5.53; 20.0 ml = 6.04; 22.0 ml = 6.80; 23.0 ml = 7.35; 24.0 ml = 8.55; 25.0 ml = 9.76; 26.0 ml = 10.15; 28.0 ml = 10.46; 32.0 ml = 10.75; 36.0 ml = 10.85; 40.0 ml = 10.95; 44.0 ml = 11.04.

Trace la curva de titulación de los datos anteriores y calcule de la primera inflexión el número de g de $H_3PO_4$ presentes en la solución original. De la curva, determine la *diferencia* entre los valores del pH (*a*) a 1.0 ml antes del primer punto de equivalencia y a 1.0 ml después del primer punto de equivalencia, (*b*) a 1.0 ml antes del segundo punto de equivalencia y a 1.0 ml después del segundo punto de equivalencia, (*c*) a 1.0 ml antes del tercer punto de equivalencia teórico y a 1.0 ml después del tercer punto de equivalencia teórico. (*d*) Explique por qué estos tres valores son diferentes. (*e*) De la figura 4, determine qué indicador sería adecuado para el primer punto de inflexión y para el segundo y explique por qué ningún indicador es adecuado para el tercer paso teórico en la titulación.

## 11-18 Titulación del carbonato de sodio

En la figura 5, la curva *GG* representa la titulación de una solución de carbonato de sodio con una solución 1/2 *N* de ácido clorhídrico. Se notará que hay dos puntos de inflexión. El primero está alrededor del pH = 9 y corresponde a la terminación de la reacción

$$CO_3^{=} + H^+ \longrightarrow HCO_3^-$$

El segundo está alrededor del pH = 4 y corresponde a la terminación de la reacción

$$HCO_3^- + H^+ \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

La fenolftaleína debe indicar, por tanto, la conversión de carbonato de sodio en bicarbonato y el anaranjado de metilo debe cambiar de color sólo cuando la neutralización completa se logra. En las titulaciones de ciertas mezclas se aplica este principio, como se muestra en la siguiente sección.

## 11-19 Análisis que requieren el uso de dos indicadores

El hecho de que ciertos indicadores cambian de color en diferentes etapas de una neutralización, a veces se usa en trabajos volumétricos para determinar la proporción de los componentes de ciertas mezclas mediante dos puntos finales en una titulación sencilla. Esto puede lograrse por medio de dos indicadores y los volúmenes de la solución de titulación requeridos para los respectivos puntos finales dan una medición directa de las sustancias presentes. Se considerarán sólo los dos indicadores más comunes: el anaranjado de metilo y la fenolftaleína.

Supóngase que una solución contiene sólo hidróxido de sodio e impurezas inertes. El peso de NaOH presente puede encontrarse por titulación directa con una solución estándar de cualquier ácido fuerte y con anaranjado de metilo o fenolftaleína como indicador. En cualquier caso, el cambio de color tendrá lugar sólo cuando el álcali esté completamente neutralizado y el volumen de ácido estándar usado en la titulación es una medida directa del peso del NaOH presente.

Si una solución contiene sólo carbonato de sodio e impurezas inertes y se titula con ácido estándar usando anaranjado de metilo como indicador, el cambio de color tiene lugar sólo cuando el $Na_2CO_3$ se ha neutralizado completamente

$$CO_3^{=} + H^+ \longrightarrow HCO_3^-$$
$$HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2O + CO_2$$

El volumen de ácido requerido es una medida de la fuerza alcalina total de la muestra y del peso real de $Na_2CO_3$ presente. Durante el cálculo, el peso equivalente del $Na_2CO_3$ debe tomarse como la mitad del peso molecular. Por otra parte, si se usara fenolftaleína como indicador y la titulación se realizara en frío, el cambio de color de rosa a incoloro ocurriría cuando el carbonato cambiara a bicarbonato.

$$CO_3^{=} + H^+ \longrightarrow HCO_3^-$$

El volumen de ácido estándar requerido para titular el carbonato de sodio a un punto final con anaranjado de metilo como indicador es el doble del requerido si se usara fenolftaleína como indicador, puesto que intervienen el doble del número de equivalentes de iones hidrógeno. El peso equivalente del carbonato de sodio es $Na_2CO_3/1$ y el peso calculado de $Na_2CO_3$ presente es el mismo en los dos casos. Es importante notar que, si con fenolftaleína como indicador, se agrega un exceso de ácido estándar a la solución de carbonato y *el dióxido de carbono se expulsa por ebullición*, el carbonato de sodio quedará completamente neutralizado. La neutralización del exceso de ácido con álcali estándar dará un volumen *neto* de ácido que será el mismo que el usado con anaranjado de metilo como indicador.

Si una solución contiene bicarbonato de sodio e impurezas inactivas, el $NaHCO_3$ puede titularse con ácido estándar y anaranjado de metilo como indicador o en solución hirviendo con fenolftaleína, en el último caso añadiendo un exceso de ácido y retitulando con álcali.

$$HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2O + CO_2$$

HCl 0.020 *N* ¿cuál es la concentración de iones hidroxilo en el punto de equivalencia? (*b*) ¿Cuál de los siguientes cuatro indicadores sería el más adecuado para la titulación: anaranjado de metilo, fenolftaleína, rojo de metilo o azul de bromotimol? (*c*) Grafique cuidadosamente la curva de titulación (pH contra ml) y demuestre a partir de ella por qué los otros tres indicadores no serían adecuados. (*d*) Muestre claramente las posiciones de los pH 4, 7 y 10 en la gráfica.

**11-136.** El ácido propiónico es monobásico con una constante de ionización de $1.6 \times 10^{-5}$. Si 0.100 moles del ácido puro se disuelven en 100 ml y se titulan con NaOH 4.00 *N*, calcule el valor del pH (*a*) de la solución original, (*b*) de la solución cuando el ácido se encuentra neutralizado a las $\frac{2}{3}$ partes, (*c*) en el punto de equivalencia.

**11-137.** Cuando una solución de ácido monobásico orgánico débil se titula con NaOH, el punto de equivalencia se encuentra cuando se han agregado 40.0 ml de NaOH. Si en el punto en el cual se habían agregado 16.0 ml de NaOH el pH de la solución fue de 6.20, ¿cuál es la constante de ionización del ácido orgánico?

**11-138.** En la titulación de cierta solución de $H_3PO_4$ con NaOH 0.300 *N*, se encontró que los valores del pH correspondientes a los volúmenes agregados de NaOH fueron los siguientes: 0.01 ml = 1.71; 4.0 ml = 1.81; 8.0 ml = 1.99; 10.0 ml = 2.13; 11.0 ml = 2.30; 11.5 ml = 2.51; 12.0 ml = 3.50; 12.5 ml = 4.59; 13.0 ml = 4.81; 14.0 ml = 5.01; 16.0 ml = 5.22; 18.0 ml = 5.53; 20.0 ml = 6.04; 22.0 ml = 6.80; 23.0 ml = 7.35; 24.0 ml = 8.55; 25.0 ml = 9.76; 26.0 ml = 10.15; 28.0 ml = 10.46; 32.0 ml = 10.75; 36.0 ml = 10.85; 40.0 ml = 10.95; 44.0 ml = 11.04.

Trace la curva de titulación de los datos anteriores y calcule de la primera inflexión el número de g de $H_3PO_4$ presentes en la solución original. De la curva, determine la *diferencia* entre los valores del pH (*a*) a 1.0 ml antes del primer punto de equivalencia y a 1.0 ml después del primer punto de equivalencia, (*b*) a 1.0 ml antes del segundo punto de equivalencia y a 1.0 ml después del segundo punto de equivalencia, (*c*) a 1.0 ml antes del tercer punto de equivalencia teórico y a 1.0 ml después del tercer punto de equivalencia teórico. (*d*) Explique por qué estos tres valores son diferentes. (*e*) De la figura 4, determine qué indicador sería adecuado para el primer punto de inflexión y para el segundo y explique por qué ningún indicador es adecuado para el tercer paso teórico en la titulación.

## 11-18 Titulación del carbonato de sodio

En la figura 5, la curva *GG* representa la titulación de una solución de carbonato de sodio con una solución 1/2 *N* de ácido clorhídrico. Se notará que hay dos puntos de inflexión. El primero está alrededor del pH = 9 y corresponde a la terminación de la reacción

$$CO_3^{=} + H^+ \longrightarrow HCO_3^-$$

El segundo está alrededor del pH = 4 y corresponde a la terminación de la reacción

$$HCO_3^- + H^+ \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

La fenolftaleína debe indicar, por tanto, la conversión de carbonato de sodio en bicarbonato y el anaranjado de metilo debe cambiar de color sólo cuando la neutralización completa se logra. En las titulaciones de ciertas mezclas se aplica este principio, como se muestra en la siguiente sección.

## 11-19 Análisis que requieren el uso de dos indicadores

El hecho de que ciertos indicadores cambian de color en diferentes etapas de una neutralización, a veces se usa en trabajos volumétricos para determinar la proporción de los componentes de ciertas mezclas mediante dos puntos finales en una titulación sencilla. Esto puede lograrse por medio de dos indicadores y los volúmenes de la solución de titulación requeridos para los respectivos puntos finales dan una medición directa de las sustancias presentes. Se considerarán sólo los dos indicadores más comunes: el anaranjado de metilo y la fenolftaleína.

Supóngase que una solución contiene sólo hidróxido de sodio e impurezas inertes. El peso de NaOH presente puede encontrarse por titulación directa con una solución estándar de cualquier ácido fuerte y con anaranjado de metilo o fenolftaleína como indicador. En cualquier caso, el cambio de color tendrá lugar sólo cuando el álcali esté completamente neutralizado y el volumen de ácido estándar usado en la titulación es una medida directa del peso del NaOH presente.

Si una solución contiene sólo carbonato de sodio e impurezas inertes y se titula con ácido estándar usando anaranjado de metilo como indicador, el cambio de color tiene lugar sólo cuando el $Na_2CO_3$ se ha neutralizado completamente

$$CO_3^{=} + H^+ \longrightarrow HCO_3^-$$
$$HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2O + CO_2$$

El volumen de ácido requerido es una medida de la fuerza alcalina total de la muestra y del peso real de $Na_2CO_3$ presente. Durante el cálculo, el peso equivalente del $Na_2CO_3$ debe tomarse como la mitad del peso molecular. Por otra parte, si se usara fenolftaleína como indicador y la titulación se realizara en frío, el cambio de color de rosa a incoloro ocurriría cuando el carbonato cambiara a bicarbonato.

$$CO_3^{=} + H^+ \longrightarrow HCO_3^-$$

El volumen de ácido estándar requerido para titular el carbonato de sodio a un punto final con anaranjado de metilo como indicador es el doble del requerido si se usara fenolftaleína como indicador, puesto que intervienen el doble del número de equivalentes de iones hidrógeno. El peso equivalente del carbonato de sodio es $Na_2CO_3/1$ y el peso calculado de $Na_2CO_3$ presente es el mismo en los dos casos. Es importante notar que, si con fenolftaleína como indicador, se agrega un exceso de ácido estándar a la solución de carbonato y *el dióxido de carbono se expulsa por ebullición*, el carbonato de sodio quedará completamente neutralizado. La neutralización del exceso de ácido con álcali estándar dará un volumen *neto* de ácido que será el mismo que el usado con anaranjado de metilo como indicador.

Si una solución contiene bicarbonato de sodio e impurezas inactivas, el $NaHCO_3$ puede titularse con ácido estándar y anaranjado de metilo como indicador o en solución hirviendo con fenolftaleína, en el último caso añadiendo un exceso de ácido y retitulando con álcali.

$$HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2O + CO_2$$

El peso equivalente de $NaHCO_3$ en cualquier caso es idéntico al peso molecular. Como se estableció antes, una solución fría de bicarbonato de sodio puro no proporciona color con fenolftaleína y, por tanto, ésta no puede usarse como indicador.

Queda ahora la pregunta de mezclas posibles de los tres álcalis recién mencionados. Con todos juntos, existen las siguientes posibilidades teóricas:

(*a*) $NaOH$
(*b*) $Na_2CO_3$
(*c*) $NaHCO_3$
(*d*) $NaOH + Na_2CO_3$
(*e*) $Na_2CO_3 + NaHCO_3$
(*f*) $NaOH + NaHCO_3$
(*g*) $NaOH + Na_2CO_3 + NaHCO_3$

En cada paso puede haber impurezas inertes. Los componentes de las últimas dos mezclas, sin embargo, no pueden coexistir en la solución, ya que el hidróxido de sodio y el bicarbonato de sodio interaccionan mol con mol para formar el carbonato normal:

$$OH^- + HCO_3^- \longrightarrow CO_3^{=} + H_2O$$

Estrictamente hablando, estas últimas dos mezclas pueden existir cuando se encuentran en la forma *perfectamente seca*, aunque esta condición sería difícil realizar en la práctica. Cuando éstas se tratan con agua o aun en presencia de humedad superficial, la reacción tiene lugar, formando el carbonato y dejando un posible exceso de hidróxido o de bicarbonato, según el caso.

Las mezclas normalmente encontradas en la práctica son las de (*d*) y (*e*), o sea, hidróxido de sodio con carbonato de sodio y carbonato de sodio con bicarbonato de sodio. Cuando se usan dos puntos finales, es posible determinar las proporciones de los componentes de cualquiera de estas mezclas, aun cuando están presentes impurezas inactivas.

**Ejemplo 1 Mezcla de hidróxido y carbonato** Una muestra de 1.200 g de una mezcla de $NaOH$ con $Na_2CO_3$ que contiene impurezas inertes se disuelve y se titula en frío con HCl 0.5000 *N*. Con fenolftaleína como indicador, la solución se vuelve incolora después de la adición de 30.00 ml del ácido. Después se agrega anaranjado de metilo y se requieren 5.00 ml más del ácido antes que este indicador cambie de color. ¿Cuál es el porcentaje de $NaOH$ y de $Na_2CO_3$ en la muestra?

*Solución* Si el ácido se agrega lentamente, la base más fuerte ($NaOH$) se neutraliza primero como sigue:

$$OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O$$

Después que esta reacción se completa, el carbonato se convierte en bicarbonato:

$$CO_3^{=} + H^+ \longrightarrow HCO_3^-$$

En este punto, la fenolftaleína cambia de rosa a incolora y se han agregado en total, 30.00 ml. Después el bicarbonato formado se neutraliza con 5.00 ml más de ácido:

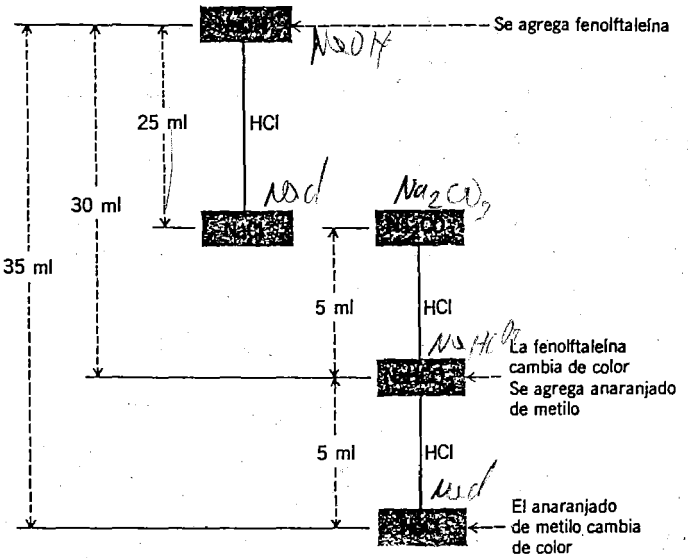



**Fig. 6 Titulación de una mezcla de NaOH + $Na_2CO_3$.**

$$HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2O + CO_2$$

Puesto que cada mol de $Na_2CO_3$ reacciona con un mol de HCl para dar 1 mol de $NaHCO_3$ y éste a su vez se neutraliza con 1 mol de HCl, se desprende que el volumen de ácido requerido para convertir el $Na_2CO_3$ en $NaHCO_3$ es el mismo que el volumen requerido para neutralizar el $NaHCO_3$, o sea, 5.00 ml.

Por lo tanto el volumen de ácido necesario para neutralizar completamente el $Na_2CO_3$ es 10.00 ml. Puesto que el volumen total agregado fue de 35.00 ml, es evidente que 35.00 — 10.00 = 25.00 ml fueron necesarios para neutralizar el NaOH; por lo tanto,

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{25.00 \times 0.5000 \times \dfrac{\text{NaOH}}{1{,}000}}{1.200} \times 100 = 41.67\%\ \text{NaOH} \\[2ex] \dfrac{10.00 \times 0.5000 \times \dfrac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2{,}000}}{1.200} \times 100 = 22.08\%\ \text{Na}_2\text{CO}_3 \end{array}\right\} \textit{Resp.}$$

Estas relaciones volumétricas se muestran en el diagrama de la figura 6.

**Ejemplo 2 Mezcla de carbonato y bicarbonato** Una muestra de 1.200 g de una mezcla impura de $Na_2CO_3$ y $NaHCO_3$ que contiene sólo impurezas inertes se disuelve y se titula en frío con HCl 0.5000 *N*. Con fenolftaleína como indicador, la solución se vuelve incolora después de la adición de 15.00 ml del ácido. Después se agrega anaranjado de metilo y se requieren 22.00 ml más del ácido para

cambiar el color de este indicador. ¿Cuál es el porcentaje de $Na_2CO_3$ y de $NaHCO_3$ en la muestra?

*Solución* Cuando el ácido se agrega lentamente, el $Na_2CO_3$ se convierte en $NaHCO_3$. En este punto, la fenolftaleína cambia de color y se han agregado 15.00 ml de HCl. Como en el ejemplo 1, el mismo volumen de HCl que se usó para la conversión del $Na_2CO_3$ a $NaHCO_3$ se requerirá para convertir este $NaHCO_3$, formado del $Na_2CO_3$, en NaCl, $H_2O$ y $CO_2$. Se infiere que $15.00 + 15.00 = 30.00$ ml de ácido se requirieron para neutralizar completamente el $Na_2CO_3$ presente en la muestra. Siendo el volumen total de $15.00 + 22.00 = 37.00$ ml, es evidente que $37.00 - 30.00 = 7.00$ ml de HCl se requirieron para neutralizar el $NaHCO_3$ presente en la muestra original, por tanto,

$$\left.\begin{aligned} &\frac{30.00 \times 0.5000 \times \frac{Na_2CO_3}{2{,}000}}{1.200} \times 100 = 66.25\%\ Na_2CO_3 \\ &\frac{7.00 \times 0.5000 \times \frac{NaHCO_3}{1{,}000}}{1.200} \times 100 = 24.50\%\ NaHCO_3 \end{aligned}\right\} \textit{Resp.}$$

Estas relaciones volumétricas se muestran en el diagrama de la figura 7.

## 11-20 Relación de los volúmenes de titulación con la composición de la muestra

En un análisis del tipo estudiado en la sección 11-19 no siempre es cierto que el analista conoce previamente la composición exacta de la muestra. Quizá no

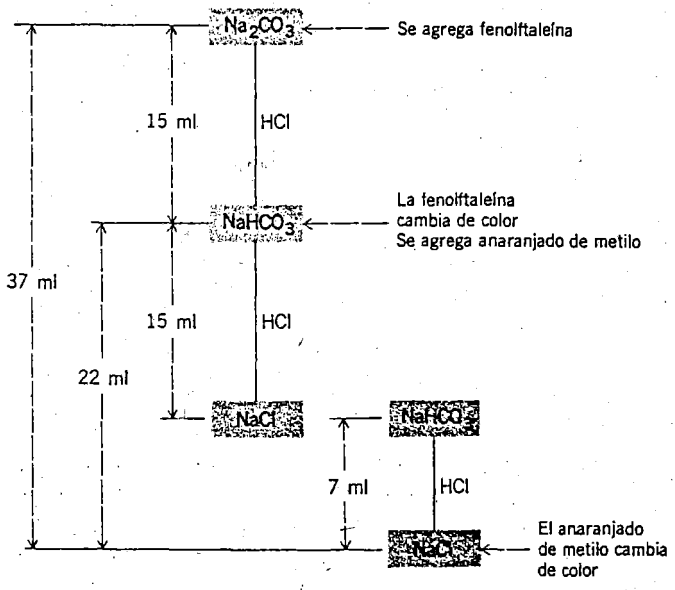



**Fig. 7 Titulación de una mezcla de $Na_2CO_3 + NaHCO_3$.**

sepa que la muestra contiene hidróxido, carbonato, bicarbonato o combinaciones posibles de estos componentes. Sin embargo, por medio de una simple titulación y el uso de un doble punto final, la composición del álcali puede determinarse por lo que se refiere a estos radicales negativos.

A este respecto, sea $A$ el volumen de ácido estándar que se requiere para titular la solución fría hasta un cambio de color en la fenolftaleína y sea $B$ el volumen *adicional* del ácido para continuar la titulación hasta un cambio de color en el anaranjado de metilo. Existe la siguiente relación:

| *Iones activos presentes* | *Volumen para el primer punto final* | *Volumen adicional para el segundo punto final* |
|---|---|---|
| $OH^-$ | A | 0 |
| $HCO_3^-$ | 0 | B |
| $CO_3^=$ | A | $B = A$ |
| $CO_3^= + OH^-$ | A | $B < A$ |
| $CO_3^= + HCO_3^-$ | A | $B > A$ |

## PROBLEMAS

*11-139. Una muestra de material contiene como componentes activos NaOH, $Na_2CO_3$, $NaHCO_3$, o mezclas compatibles de éstos. Dos muestras, cada una de 1.000 g, se disuelven en agua. A una de ellas se le agrega fenolftaleína y la solución se titula con ácido 1.038 $N$ en frío, del cual se requieren 17.96 ml. La otra muestra se titula en frío con anaranjado de metilo como indicador y se requieren 21.17 ml del mismo ácido. ¿Qué álcalis están presentes y cuál es el porcentaje de cada uno en la muestra original?

*11-140. De los siguientes datos, encuentre los porcentajes de $Na_2CO_3$ y $NaHCO_3$ en una mezcla en la cual sólo éstos son los únicos componentes alcalinos: Muestra = 1.272 g. Volumen de HCl 0.2400 $N$ requerido para el punto final con fenolftaleína = 26.92 ml. Después de la adición de 52.21 ml más del HCl y eliminando por ebullición el $CO_2$, el volumen de NaOH 0.1200 $N$ requerido para lograr un color rosa en la solución = 4.00 ml. Muestre la apariencia general de la curva de titulación.

*11-141. Un químico recibió diferentes mezclas para analizarlas, con la información de que contenían NaOH, $NaHCO_3$, $Na_2CO_3$, o mezclas compatibles de estas sustancias junto con material inerte. De los datos dados, identifique los materiales respectivos y calcule el porcentaje de cada componente. En todos los casos se utilizaron muestras de 1.000 g y HCl 0.2500 $N$.

*Muestra 1.* Con fenolftaleína como indicador se usaron 24.32 ml. Una muestra duplicada requirió 48.64 ml con anaranjado de metilo como indicador.

*Muestra 2.* La adición de fenolftaleína no originó cambio de colór. Con anaranjado de metilo se requirieron 38.47 ml del ácido.

*Muestra 3.* Para lograr cambio de color en frío con fenolftaleína fueron necesarios 15.29 ml del ácido y para neutralización completa se requirieron 33.19 ml adicionales.

*Muestra 4.* La muestra se tituló con ácido hasta que el rosa de la fenolftaleína desapareció, este proceso requirió 39.96 ml. Al adicionar un exceso de ácido, hervir y retitular con álcali, se encontró que el álcali fue exactamente equivalente al exceso de ácido agregado.

*11-142. Se sabe que una muestra contiene NaOH, $NaHCO_3$ o mezclas compatibles de éstas, junto con materia inerte. Una muestra de 1.200 g requiere 42.20 ml de HCl 0.5000 *N* con anaranjado de metilo como indicador. El mismo peso de muestra requiere 36.30 ml del ácido con indicador de fenolftaleína. Calcule el porcentaje de materia inerte en la muestra.

*11-143. En cierto proceso industrial, una mezcla gaseosa se pasa a través de una solución "depuradora" que tiene, aproximadamente, 2% de NaOH para eliminar el $CO_2$ del gas. A intervalos se toman muestras de la solución depuradora y se titulan con HCl estándar para determinar el grado hasta el cual se ha utilizado el NaOH. En cierto punto del proceso, una porción de 25.0 ml de la solución cáustica parcialmente gastada requiere 30.0 ml de HCl 0.300 *N* para la titulación al punto final con fenolftaleína. Otra porción de 25.0 ml de la misma solución requiere 48.0 ml para el punto final con anaranjado de metilo. Calcule el porcentaje del NaOH original que se convirtió a $Na_2CO_3$ en la solución depuradora.

11-144. NaOH y $NaHCO_3$, ambos puros y secos, se mezclan en la proporción respectiva de 2:1 en peso y la mezcla se disuelve en agua. Calcule hasta tres cifras significativas la relación del volumen del ácido estándar que se requiere con fenolftaleína, al volumen adicional que se requiere con anaranjado de metilo.

*11-145. Una mezcla que contiene KOH y $K_2CO_3$ pesa *a* gramos y en la solución en frío con fenolftaleína requiere *b* ml de ácido *c N*. Después que se ha agregado anaranjado de metilo, se requieren *d* ml del ácido. Calcule el porcentaje de KOH y de $K_2CO_3$. Redúzcase a los términos más simples.

*11-146. Resuelva el problema anterior con respecto a una mezcla de $Na_2CO_3$ y $NaHCO_3$. Reduzca hasta obtener los términos más simples.

11-147. Cierta solución contiene 38.00 g de NaOH y 2.00 g de $Na_2CO_3$ por litro. Se va a usar como base estándar en la titulación de un ácido. (*a*) ¿Cuál es la normalidad de la solución si se neutraliza totalmente en la titulación? (*b*) ¿Cuál sería su normalidad efectiva si se usa en una titulación en frío con fenolftaleína como indicador?

11-148. El análisis de una mezcla consistente en NaOH + $Na_2CO_3$ + materia inerte aporta los siguientes datos: muestra = 10.00 g. Su solución acuosa se diluye hasta tener 250 ml y dos porciones separadas de 25.00 ml se titulan. Con una porción se obtiene un punto final en frío usando fenolftaleína, con 44.52 ml de HCl 0.5000 *N*. La otra porción requiere 46.53 ml del ácido para un punto final con anaranjado de metilo. Calcule la composición porcentual de la muestra original.

11-149. Una mezcla que contiene $Na_2CO_3$, NaOH y materia inerte pesa 0.7500 g. Cuando la solución acuosa se titula con HCl 0.5000 *N* el color de la fenolftaleína desaparece cuando se han agregado 21.00 ml del ácido. Después se agrega anaranjado de metilo y se requieren 5.00 ml más del ácido para dar un color rojo a la solución. Encuentre la composición porcentual de la muestra y muestre la apariencia general de la curva de titulación.

11-150. Se sabe que una muestra contiene NaOH, $NaHCO_3$, $Na_2CO_3$ o mezclas compatibles de éstos, junto con material inerte. Con anaranjado de metilo como indicador, una muestra de 1.100 g requiere 31.40 ml de HCl (1.000 ml ≈ 0.01400 g de CaO). Con fenolftaleína como indicador, el mismo peso de muestra requiere 13.30 ml del ácido. ¿Cuál es el porcentaje de material inerte en la muestra? Muestre la apariencia general de la curva de titulación.

**11-151.** Un polvo tiene reacción alcalina en solución acuosa y la alcalinidad se debe al $K_2CO_3 + KOH$ o al $K_2CO_3 + KHCO_3$. Encuentre el porcentaje de cada componente alcalino, a partir de los siguientes datos: Cuando se usa con fenolftaleína, en solución fría, 1.500 g del polvo reaccionan con 26.27 ml de HCl 0.3333 *N*. Cuando se usa anaranjado de metilo, el mismo peso de muestra requiere 59.17 ml del ácido.

**11-152.** Una solución de álcali se prepara con NaOH que está contaminado con $Na_2CO_3$. Con fenolftaleína en solución fría, se requieren 36.42 ml del álcali para neutralizar 50.00 ml de $H_2SO_4$ 0.5280 *N*. Con anaranjado de metilo como indicador, se requieren 35.60 ml del álcali para la misma cantidad de ácido. ¿Cuántos g de NaOH y de $Na_2CO_3$ están contenidos en cada ml de la solución alcalina?

## 11-21 Análisis de las mezclas de fosfatos

El ácido fosfórico se ioniza en tres pasos. La constante de ionización para el primer hidrógeno es $1.1 \times 10^{-2}$; para el segundo $2.0 \times 10^{-7}$ y para el tercero $3.6 \times 10^{-13}$. En la titulación del ácido fosfórico con un álcali como el NaOH, el reemplazo del primer hidrógeno origina la formación de $NaH_2PO_4$ ($H_3PO_4 + OH^- \longrightarrow H_2PO_4^- + H_2O$). Aproximadamente en este punto, el anaranjado de metilo cambia de color. El reemplazo del segundo hidrógeno origina la formación de $Na_2HPO_4$ ($H_2PO_4^- + OH^- \longrightarrow HPO_4^{=} + H_2O$). Aproximadamente en este punto, la fenolftaleína cambia de color. La titulación inversa del $Na_3PO_4$ con un ácido fuerte como el HCl trae como consecuencia primero, la formación de $HPO_4^{=}$, en cuyo punto, la fenolftaleína cambia de color y después en la formación de $H_2PO_4^-$ en cuyo punto el anaranjado de metilo cambia de color. En la figura 8 se representa una titulación de esta clase.

Sólo las sustancias adyacentes que se muestran en el diagrama pueden existir juntas en solución. Otras combinaciones interaccionan entre sí. Como en

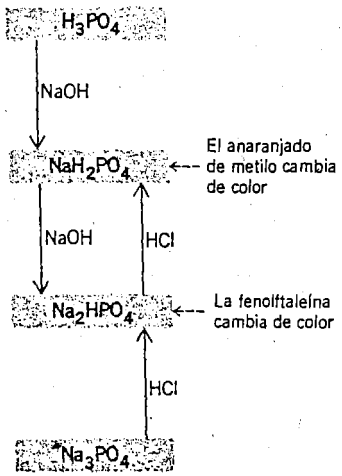



**Fig. 8** Titulación de una mezcla de fosfato.

el caso de las titulaciones de carbonato de la sección anterior, es posible analizar ciertas mezclas de fosfatos por medio de titulaciones que requieren dos indicadores. En realidad, las titulaciones deben realizarse con soluciones relativamente concentradas y a una temperatura de alrededor de 55 °C.

**Ejemplo 1** Una muestra que, se sabe, contiene $Na_3PO_4$, $NaH_2PO_4$ y $Na_2HPO_4$ o mezclas compatibles de ellos, junto con impurezas inertes, pesa 2.00 g. Cuando esta muestra se titula con HCl 0.500 *N* usando anaranjado de metilo, se requieren 32.0 ml del ácido. El mismo peso de la muestra, cuando se titula con HCl 0.500 *N* usando fenolftaleína, requiere 12.0 ml del ácido. ¿Cuál es la composición porcentual de la muestra?

*Solución* De una simple inspección del diagrama de la consideración de los dos volúmenes que intervienen, es evidente que tanto el $Na_3PO_4$ y el $Na_2HPO_4$ están presentes. Debe haberse requerido un volumen de 12.0 ml para convertir el $Na_3PO_4$ en $Na_2HPO_4$ y, puesto que se hubieran necesitado 12.0 ml más para convertir el $Na_2HPO_4$ *formado* en $NaH_2PO_4$, se requiere un volumen de $32.0 - (2 \times 12.0) = 8.0$ ml para convertir el $Na_2HPO_4$ *original* en $NaH_2PO_4$.

$$\left.\begin{aligned} &\frac{12.0 \times 0.500 \times \frac{Na_3PO_4}{1\,000}}{2.00} \times 100 = 49.2\%\ Na_3PO_4 \\ &\frac{8.0 \times 0.500 \times \frac{Na_2HPO_4}{1\,000}}{2.00} \times 100 = 28.4\%\ Na_2HPO_4 \end{aligned}\right\} \textit{Resp.}$$

## PROBLEMAS

*11-153. Una muestra que contiene $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$, o combinaciones compatibles de ellos, pesa 3.00 g. Cuando se titula con HCl 0.500 *N*, se requieren 14.00 ml si se usa anaranjado de metilo. Una muestra similar requiere 5.00 ml de NaOH 0.600 *N* si se usa fenolftaleína. Encuentre la composición porcentual de la muestra.

*11-154. Se sabe que cierta solución contiene una combinación de dos de las siguientes sustancias, que no interaccionan entre sí: HCl, $Na_2HPO_4$, $NaH_2PO_4$, $H_3PO_4$, NaOH. La titulación de una muestra con NaOH 0.500 *N* (usando fenolftaleína) requiere 27.0 ml del NaOH. Con anaranjado de metilo como indicador, el mismo peso de muestra requiere 17.2 ml del NaOH. ¿Cuántos g de qué componentes están presentes en la muestra tomada?

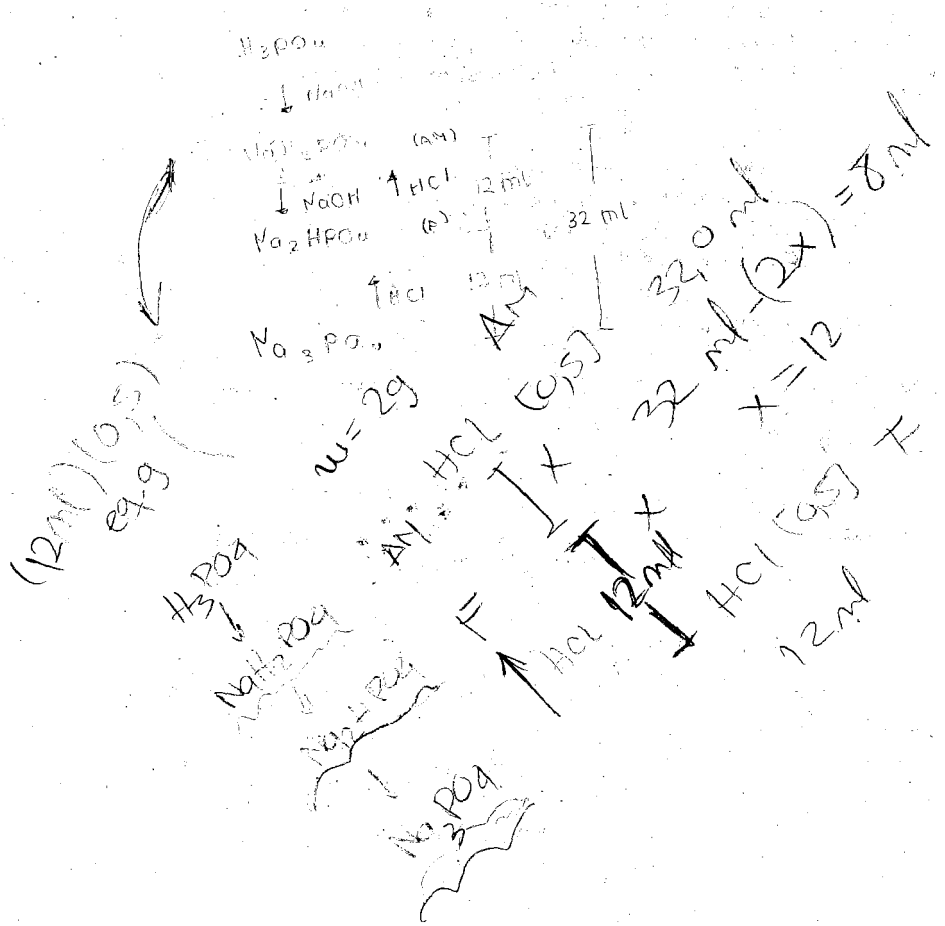
*11-155. Se sabe que cierta solución contiene $HCl + H_3PO_4$, $H_3PO_4 + NaH_2PO_4$, o que los tres compuestos existen solos. Una muestra se titula con NaOH, para lo cual se requiere *A* ml con anaranjado de metilo, pero el mismo peso de muestra requiere *B* ml del NaOH con fenolftaleína como indicador. (*a*) ¿Qué relación matemática existiría entre *A* y *B* para indicar la primera combinación? (*b*) ¿Qué relación existiría entre *A* y *B* para indicar la segunda combinación? (*c*) ¿Qué relación indicaría la presencia de $H_3PO_4$ solo?

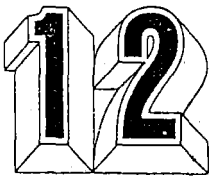
11-156. Se sabe que una solución contiene $H_3PO_4$, $Na_2HPO_4$, $NaH_2PO_4$, o mezclas compatibles de ellos, pesa 1.10 g. Cuando se titula con NaOH 0.520 *N* se requieren 27.0 ml

para cambiar el color de la fenolftaleína, pero sólo 10.0 ml para cambiar el color del anaranjado de metilo. ¿Cuál es la composición porcentual de la solución?

**11-157.** Se sabe que cierta solución contiene una mezcla compatible de dos de las siguientes sustancias: HCl, $Na_2HPO_4$, $NaH_2PO_4$, $H_3PO_4$, NaOH, $Na_3PO_4$. La titulación de una muestra con HCl 0.510 *N*, usando anaranjado de metilo, requiere 28.1 ml del ácido. Con el mismo peso de muestra y fenolftaleína como indicador, se requieren 17.1 ml del ácido. ¿Qué componentes están presentes y cuántos g de cada uno existen en la muestra?

**11-158.** Se sabe que una serie de soluciones contienen $H_3PO_4$, $NaH_2PO_4$, $Na_2HPO_4$, solos o mezclados en combinaciones compatibles variables. En cada caso, la titulación se hace con NaOH 1.000 *N* hasta el color rosa con fenolftaleína y la solución es retitulada con HCl 1.000 *N* a un color rosa con anaranjado de metilo. En cada uno de los siguientes cuatro casos, determine cuáles componentes están presentes y el número de milimoles de cada uno: (*a*) titulación inicial: 48.36 ml, retitulación: 33.72 ml; (*b*) titulación inicial: 37.33 ml, retitulación: 39.42 ml; (*c*) titulación inicial: 24.36 ml, retitulación: 24.36 ml; (*d*) titulación inicial: 36.24 ml, retitulación: 18.12 ml.





# Métodos Redox (Oxidimetría y Reductimetría)

## 12-1 Principios fundamentales

Esta fase del análisis volumétrico se relaciona con la titulación de un agente oxidante con una solución estándar de un agente reductor o la titulación de un agente reductor con una solución estándar de un agente oxidante. Este tipo de determinación abarca la mayor parte del análisis volumétrico, ya que el número de sustancias susceptibles a oxidación o reducción es comparativamente grande.

La oxidación es el aumento en la dirección positiva de la valencia eléctrica o número de oxidación de un elemento o radical; la reducción es el decremento en valencia eléctrica o número de oxidación de un elemento o radical. La oxidación y la reducción deben tener lugar simultáneamente, ya que, en cualquier reacción de este tipo, el agente oxidante siempre se reduce y el agente reductor siempre se oxida al mismo grado. Los métodos para expresar la concentración y las definiciones dadas en el capítulo 4 son válidas para los agentes oxidantes y reductores. Por tanto, las relaciones entre estos agentes son las mismas que aquellas que existen entre los ácidos y las bases. Sin embargo, en el caso de concentraciones de soluciones expresadas en función de normalidad, es necesario considerar el equivalente de hidrógeno desde un punto de vista diferente.

## 12-2 Pesos equivalentes de los agentes oxidantes y reductores

En acidimetría y alcalimetría, la concentración de una solución de un agente oxidante o reductor se expresa mejor en función de su relación con la solución normal y el átomo gramo de hidrógeno se toma como la unidad final. Sin embargo, debe considerarse la unidad desde el punto de vista de la oxidación y reducción; así:

$$H^+ + e \rightleftharpoons H^0$$

El ion de hidrógeno es un agente oxidante susceptible de ser reducido a gas hidrógeno (por ejemplo, $Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{++} + H_2$). El hidrógeno libre es un agente reductor susceptible de ser oxidado a ion hidrógeno (por ejemplo, $2Fe^{3+} + H_2 \longrightarrow 2Fe^{++} + 2H^+$).

La conversión de un átomo de hidrógeno en ion, o viceversa, requiere un cambio de 1 en número de oxidación y la transferencia de un electrón. Para encontrar el peso equivalente de un agente oxidante o reductor, se debe tomar, por tanto, la fracción de su peso formular, de manera que en el proceso de oxidación o reducción quede incluido el equivalente a una transferencia de un electrón. Esto puede lograrse (1) dividiendo el peso formular de la sustancia entre el cambio total en número de oxidación requerido en el proceso de óxido-reducción o (2) dividiendo el peso formular de la sustancia entre el número de electrones transferidos por peso formular de sustancia. El peso equivalente gramo de un agente oxidante es el peso equivalente en gramos y equivale en poder oxidante a 1.008 g de hidrógeno como ion hidrógeno. Asimismo, equivale en poder oxidante a 8.000 g de oxígeno. El peso equivalente gramo de un agente reductor equivale en poder reductor a 1.008 g de hidrógeno gaseoso elemental. Como se verá más tarde, una sustancia puede tener dos pesos equivalentes diferentes, según que se use como un ácido o como un agente oxidante o reductor. Como en acidimetría, una solución normal de un agente oxidante o reductor contiene un peso equivalente gramo de sustancia por litro de solución o un miliequivalente gramo por mililitro. Por tanto, como en acidimetría:

$$ml_x \times N_x = \text{número de m.eq. gramo}$$

y

$$ml_x \times N_x \times \text{p.m.eq.}_x = \text{gramos}_x$$

**Ejemplo 1** ¿Cuántos gramos de las siguientes sustancias reductoras constituyen el peso equivalente gramo en cada caso: (*a*) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, (*b*) $SnCl_2$, (*c*) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (ácido oxálico), (*d*) $KHC_2O_4 \cdot H_2O$ (bioxalato de potasio), (*e*) $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (tetraoxalato de potasio), (*f*) $H_2S$ (oxidado a S), (*g*) $H_2S$ (oxidado a $H_2SO_4$), (*h*) $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (oxidado a $Na_2S_4O_6$), (*i*) $H_2O_2$?

*Solución*

(*a*) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. En solución, esto da iones ferrosos que pueden oxidarse a iones férricos:

$$Fe^{++} \longrightarrow Fe^{3+} + e$$

por ejemplo:

$$2Fe^{++} + Br_2 \longrightarrow 2Fe^{3+} + 2Br^-$$

Cada ion ferroso cambia el número de oxidación en una unidad y, por tanto, es equivalente en potencia reductora a la unidad de hidrógeno. El peso molecular del $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ es, por tanto, el peso equivalente como agente reductor y, expresado en gramos, equivale en potencia reductora a 1.008 g de hidrógeno.

$$\frac{FeSO_4 \cdot 7H_2O}{1} = 278.0 \text{ g} \qquad \textit{Resp.}$$

(*b*) $SnCl_2$. En solución, éste produce iones estannosos que pueden oxidarse a iones estánicos: $Sn^{++} \longrightarrow Sn^{4+} + 2e$. El cambio en número de oxidación es 2. El peso molecular gramo del $SnCl_2$, por tanto, equivale en capacidad reductora a 2 átomos gramo de hidrógeno, o la mitad del peso molecular representa el peso equivalente.

$$\frac{SnCl_2}{2} = 94.80 \text{ g} \qquad \textit{Resp.}$$

(*c*) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. En solución, éste produce iones oxalato $C_2O_4^{=}$, que pueden oxidarse a gas $CO_2$.

$$C_2O_4^{=} \longrightarrow 2CO_2 + 2e$$

por ejemplo,

$$5C_2O_4^{=} + 2MnO_4^{-} + 16H^{+} \longrightarrow 10CO_2 + 2Mn^{++} + 8H_2O$$

El número de oxidación del carbón en el radical oxalato es +3. El número de oxidación del carbón en el $CO_2$ es +4. Cada carbón cambia en 1 unidad el número de oxidación; pero, puesto que hay dos átomos de carbono en el radical oxalato, el cambio para el radical oxalato es 2. El radical, por tanto, equivale en capacidad reductora a dos átomos de hidrógeno.

$$\frac{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}{2} = 63.03 \text{ g} \qquad \textit{Resp.}$$

(*d*) $KHC_2O_4 \cdot H_2O$. Aquí, nuevamente, cada molécula de la sal disuelta produce un ion oxalato que se oxida a $CO_2$ como en el caso anterior.

$$\frac{KHC_2O_4 \cdot H_2O}{2} = 73.07 \text{ g} \qquad \textit{Resp.}$$

Debe hacerse notar que el peso equivalente de esta sal *como un ácido* es el peso molecular, ó 146.14. En consecuencia, una solución de bioxalato de potasio, que es 0.1 *N* como ácido, es 0.2 *N* como un agente reductor.

(*e*) $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Puesto que cada molécula de esta sal en solución produce dos iones oxalato que se oxidan, como anteriormente, a $CO_2$, el peso equivalente del tetraoxalato de potasio como agente reductor es

$$\frac{KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}{4} = 63.55 \text{ g} \qquad \textit{Resp.}$$

$$\frac{N}{4} = \frac{N'}{3}$$

Cuando esta sal está reaccionando como un ácido, su peso equivalente es $\frac{1}{3}$ de su peso molecular, u 84.73. Una solución dada de tetraoxalato de potasio tiene $\frac{4}{3}$ de la normalidad como agente reductor que la que tiene como ácido.

(*f*) $H_2S$. Cuando esta sustancia se oxida a azufre libre, el cambio en número de oxidación del azufre es 2.

$$\frac{H_2S}{2} = 17.04 \text{ g} \qquad \textit{Resp.}$$

(*g*) $H_2S$. Cuando esta sustancia se oxida a sulfato, el cambio en número de oxidación a azufre es de $-2$ a $+6$.

$$\frac{H_2S}{8} = 4.260 \text{ g} \qquad \textit{Resp.}$$

(*h*) $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. En solución acuosa, esta sal produce iones tiosulfato que pueden oxidarse a iones tetrationato.

$$2S_2O_3^{=} \longrightarrow S_4O_6^{=} + 2e$$

por ejemplo,

$$2S_2O_3^{=} + I_2 \longrightarrow S_4O_6^{=} + 2I^-$$

En el radical tiosulfato el número de oxidación *promedio* del azufre es $+2$; en el tetrationato el número de oxidación *promedio* del azufre es $+2\frac{1}{2}$. El cambio promedio para cada azufre es de $\frac{1}{2}$, pero, supuesto que en el tiosulfato hay 2 azufres, el cambio total en número de oxidación es 1.

$$\frac{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O}{1} = 248.2 \text{ g} \qquad \textit{Resp.}$$

(*i*) $H_2O_2$. Cuando el peróxido de hidrógeno actúa como agente reductor, se oxida a oxígeno libre; por ejemplo,

$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 5O_2 + 2Mn^{++} + 8H_2O$$

El cambio promedio en número de oxidación de cada átomo de oxígeno en la molécula de peróxido de hidrógeno va de $-1$ a 0. El cambio total para la molécula es 2.

$$\frac{H_2O_2}{2} = 17\ 01 \text{ g} \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 2** ¿Cuántos gramos de las siguientes sustancias oxidantes constituyen el peso miliequivalente gramo en cada caso: (*a*) $K_3Fe(CN)_6$; (*b*) $KMnO_4$; (*c*) $K_2Cr_2O_7$; (*d*) $I_2$; (*e*) $KBrO_3$ (reducido a bromuro); (*f*) $H_2O_2$?

*Solución*

(*a*) $K_3Fe(CN)_6$. En solución esta sal produce iones ferricianuro que pueden reducirse a iones ferrocianuro.

$$Fe(CN)_6^{3-} + e \longrightarrow Fe(CN)_6^{4-}$$

El cambio en número de oxidación del hierro es de $+3$ a $+2$.

$$\frac{K_3Fe(CN)_6}{1\ 000} = 0.3293 \text{ g} \qquad \textit{Resp.}$$

(*b*) $KMnO_4$. Cuando se reduce *en presencia de ácido*, los iones permanganato forman iones manganosos.

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \longrightarrow Mn^{++} + 4H_2O$$

por ejemplo,

$$MnO_4^- + 5Fe^{++} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{++} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

El cambio en número de oxidación del manganeso es de +7 a +2.

$$\frac{KMnO_4}{5\,000} = 0.03161 \text{ g} \qquad \textit{Resp.}$$

En solución alcalina, el permanganato se reduce a $MnO_2$ con un cambio en número de oxidación de 3 (de +7 a +4).

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \longrightarrow \underline{MnO_2} + 4OH^-$$

Aquí el peso equivalente es *un tercio* del peso molecular.

(*c*) $K_2Cr_2O_7$. Los iones dicromato se reducen normalmente a iones crómicos.

$$Cr_2O_7^{=} + 14H^+ + 6e \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

por ejemplo,

$$Cr_2O_7^{=} + 6Fe^{++} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

El cambio en número de oxidación de cada átomo de cromo es de +6 a +3 o el cambio en el ion dicromato es 6 (puesto que contiene dos átomos de cromo).

$$\frac{K_2Cr_2O_7}{6\,000} = 0.04903 \text{ g} \qquad \textit{Resp.}$$

(*d*) $I_2$. El yodo se reduce a yoduro.

$$I_2 + 2e \longrightarrow 2I^-$$

Hay una unidad en cambio de número de oxidación para cada átomo de yodo o 2 unidades de cambio para la molécula.

$$\frac{I_2}{2\,000} = 0.1269 \text{ g} \qquad \textit{Resp.}$$

(*e*) $KBrO_3$. El bromato reducido a bromuro requiere un cambio en el número de oxidación del bromo de +5 a −1, o sea, un cambio de 6 unidades.

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e \longrightarrow Br^- + 3H_2O$$

$$\frac{KBrO_3}{6\,000} = 0.02784 \text{ g} \qquad \textit{Resp.}$$

(*f*) $H_2O_2$. Como agente oxidante, el peróxido de hidrógeno se reduce a agua.

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \longrightarrow 2H_2O$$

El cambio promedio de cada oxígeno es de −1 a −2. El cambio total para la molécula es de 2.

$$\frac{H_2O_2}{2\,000} = 0.01701 \text{ g} \qquad \textit{Resp.}$$

## 12-3 Cálculos en los procesos redox

Puesto que la concentración de las soluciones en las titulaciones redox, así como en las de acidimetría y alcalimetría, se basan en el equivalente hidrógeno, los métodos generales para los cálculos son idénticos. Así, un litro de solución normal de un agente oxidante oxidará exactamente un litro de solución normal de un agente reductor o dos litros de una solución medio normal.

Al titular un agente reductor con una solución de un agente oxidante o un agente oxidante con una solución de agente reductor, un razonamiento similar al descrito en las secciones 11-7, 11-8 y 11-9, conducirá a las mismas fórmulas generales que ahí se dedujeron, a saber:

$$\text{ml}_s \times N_s \times \text{p.m.eq.}_x = \text{gramos}_x$$

y

$$\frac{\text{ml}_s \times N_s \times \text{p.m.eq.}_x}{\text{Peso de la muestra}} \times 100 = \text{porcentaje}_x$$

### PROBLEMAS

*12-1. ¿Qué fracción del peso formular de cada uno de los siguientes compuestos representa el peso equivalente en un proceso redox en el que el producto se forma como se indica? (*a*) $Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$ ($\rightarrow Ce^{3+}$), (*b*) $As_2O_5$ ($\rightarrow As^{3+}$), (*c*) $KIO_3$ ($\rightarrow ICl_2^-$), (*d*) $Na_2SeO_4$ ($\rightarrow SeO_3^=$), (*e*) $VOSO_4$ ($\rightarrow VO_3^-$), (*f*) $Mo_2O_3$ ($\rightarrow H_2MoO_4$).

*12-2. Una solución ferrosa contiene 1.176 g de $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ en 30.00 ml; una solución de dicromato contiene 0.2940 g de $K_2Cr_2O_7$ en 20.00 ml. Encuentre (*a*) la normalidad de la solución ferrosa como agente reductor, (*b*) la normalidad de la solución de dicromato como agente oxidante, (*c*) el volumen del dicromato equivalente a 1.000 ml de la solución ferrosa.

*12-3. Una solución de $HNO_3$ es 3.00 *N* como ácido. ¿Qué volumen de $H_2O$ debe agregarse a 50 ml del ácido para hacerlo 3.00 *N* como agente oxidante (Suponga reducción de $HNO_3$ a NO.)

*12-4. ¿Cuál es la normalidad como agente reductor de una solución que contiene 10.00 g de $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ en 500 ml?

*12-5. De los siguientes datos calcule la relación de normalidad del $HNO_3$ como agente oxidante a la solución de tetraoxalato como agente reductor (suponga reducción de $HNO_3$ a NO): 1.000 ml $HNO_3 \simeq$ 1.246 ml NaOH; 1.000 ml $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O \simeq$ 1.743 ml NaOH; 1.000 ml NaOH $\simeq$ 0.06000 milimoles $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

*12-6. Para oxidar el Fe en 1.00 g de $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ se requieren 5.00 ml de $HNO_3$ ($3Fe^{++} + NO_3^- + 4H^+ \longrightarrow 3Fe^{3+} + NO + H_2O$). ¿Cuánta $H_2O$ debe agregarse a 500 ml de este ácido para hacer la concentración como ácido 0.100 *N*?

12-7. Cierto volumen de una solución de $KHC_2O_4\,H_2O$ se oxida en presencia de ácido con un volumen igual de $KMnO_4$ 0.01000 *M*. ¿Cuántos ml de solución de $Ba(OH)_2$ 0.01000 *M* serían neutralizados por 20.00 ml del bioxalato?

*12-8. Un método para estandarizar una solución de $KMnO_4$ contra una solución estándar de NaOH consiste en disolver una pequeña cantidad (sin pesar) de ácido oxálico (u oxalato ácido) en $H_2O$ y con fenolftaleína como indicador titular con el NaOH estándar. La solución resultante se acidifica después con $H_2SO_4$ y se titula con el $KMnO_4$. Si se usara $KHC_2O_4 \cdot H_2O$ como compuesto intermedio y las titulaciones requirieran 10.58 ml de NaOH 0.2280 *N* y 38.10 ml de $KMnO_4$, encuentre la normalidad del $KMnO_4$ como agente oxidante.

*12-9. Se deben mezclar $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ y $Na_2C_2O_4$ sólidos en tal proporción, que la normalidad en una solución de la mezcla como agente reductor sea 2.150 veces la normalidad como ácido. ¿Qué proporción en peso debe usarse?

*12-10. Encuentre la normalidad como ácido y como agente reductor de una solución hecha disolviendo una mezcla de 20.00 g de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, 10.00 g de $KHC_2O_4$ y 15.00 g de $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ en agua y diluyendo hasta tener un litro.

*12-11. En la reacción expresada por la ecuación $13Pb_3O_4(s) + 2Mn_3O_4(s) + 72H^+ \longrightarrow 6MnO_4^- + 39Pb^{++} + 36H_2O$, (*a*) ¿cuál es el valor numérico del peso equivalente del $Pb_3O_4$ como agente oxidante, (*b*) el peso miliequivalente del $Mn_3O_4$ como agente reductor y (*c*) el volumen de solución de $FeSO_4$ 0.1500 *N* requerida para titular el permanganato formado a partir de 0.2000 milimoles de $Mn_3O_4$?

12-12. ¿Qué fracción del peso formular de cada uno de los siguientes compuestos representa el peso miliequivalente en un proceso redox en el cual el producto formado es el que se indica: (*a*) $P_2O_3$ ($\rightarrow H_3PO_4$), (*b*) $H_2SeO_3$ ($\rightarrow$ Se), (*c*) $U(SO_4)_2$ ($\rightarrow UO_2^{++}$), (*d*) $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ ($\rightarrow Fe^{++}$), (*e*) $KH(IO_3)_2$ ($\rightarrow I^-$), (*f*) $Mn_3O_4$ ($\rightarrow Mn^{++}$)?

12-13. En la titulación del $K_2Cr_2O_7$ con un agente reductor para la formación de iones $Cr^{3+}$, ¿cuál es el peso equivalente expresado en términos de (*a*) $Cr_2O_3$, (*b*) Cr?

12-14. ¿Qué volumen de solución de HCl se requiere teóricamente para disolver 1.000 g de Fe en contacto con el aire ($Fe + 2H^+ \longrightarrow Fe^{++} + H_2$) si 3.00 ml del ácido neutralizará el volumen de solución de KOH que reaccionará con 6.00 ml de una solución de $KHC_2O_4$, que es 2.00 *N* como agente reductor?

12-15. Cuando 25.00 ml de solución de HCl se tratan con exceso de $AgNO_3$, se obtienen 0.5465 g de AgCl. Si 24.36 ml del HCl neutralizan 27.22 de solución de NaOH y 26.24 ml del NaOH neutralizan 30.17 ml de una solución de $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, ¿qué volumen de agua debe agregarse a un litro de la solución de oxalato para hacerla 0.02500 *N* como agente reductor?

12-16. Si cierto volumen de $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ en solución fuese neutralizado por un volumen igual de solución de $Na_2CO_3$ 0.01000 *M*, ¿cuántos ml de $K_2Cr_2O_7$ 0.02000 *M* se requerirían para oxidar 25.00 ml de la solución de tetraoxalato?

12-17. Volúmenes iguales de $Na_2C_2O_4$, $KHC_2O_4 \cdot H_2O$, y $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ se mezclan y se disuelven en agua. ¿Cuál es la relación de la normalidad de la solución como ácido a su normalidad como agente reductor?

12-18. Una solución se prepara disolviendo en agua 0.500 milimoles de $KMnO_4$ y 0.500 milimoles de $K_2Cr_2O_7$ y diluyendo hasta tener 100 ml. ¿Cuál es la normalidad de la solución como agente oxidante en presencia de ácido?

## 12-4 Proceso del permanganato

El permanganato de potasio se usa ampliamente como estándar oxidimétrico. Sirve como su propio indicador. Una solución normal contiene $\frac{1}{5}$ del peso gramo molecular por litro (véase la sección 12-2, ejemplo 2), si se utiliza en presencia de ácido. Una solución estándar de permanganato de potasio se usa en tres formas:

1. En presencia de ácido en la titulación directa de un gran número de cationes y aniones oxidables. Entre ellos se encuentran los siguientes:

| *Sustancia* | | *Oxidado a* |
|---|---|---|
| $Fe^{++}$ | $\longrightarrow$ | $Fe^{3+}$ |
| $Sn^{++}$ | $\longrightarrow$ | $Sn^{4+}$ |
| $VO^{++}$ | $\longrightarrow$ | $VO_3^-$ |
| $C_2O_4^{=}$ | $\longrightarrow$ | $2CO_2$ |
| $NO_2^-$ | $\longrightarrow$ | $NO_3^-$ |
| $SO_3^{=}$ | $\longrightarrow$ | $SO_4^{=}$ |
| $H_2O_2$ | $\longrightarrow$ | $O_2$ |
| $Mo^{3+}$ | $\longrightarrow$ | $MoO_4^{=}$ |
| $Ti^{3+}$ | $\longrightarrow$ | $TiO^{++}$ |
| $U^{4+}$ | | $UO_2^{++}$ |
| $As^{3+}$ | | $AsO_4^{3-}$ |

2. En presencia de ácido en la titulación indirecta de un gran número de sustancias reducibles. En cada caso se agrega una cantidad medida de un agente reductor (por ejemplo, una sal ferrosa o un oxalato) y una vez que la reducción se ha completado, el exceso de agente reductor se titula con permanganato estándar (sección 11-10). Entre las muchas sustancias que pueden determinarse de esta manera se encuentran las siguientes:

| *Sustancia* | *Reducido a* |
|---|---|
| $MnO_4^-$ | $Mn^{++}$ |
| $Cr_2O_7^{=}$ | $Cr^{3+}$ |
| $MnO_2$, $Mn_3O_4$ | $Mn^{++}$ |
| $PbO_2$, $Pb_2O_3$, $Pb_3O_4$ | $Pb^{++}$ |
| $Ce^{4+}$ | $Ce^{3+}$ |

3. En solución neutra o alcalina en la titulación de pocas sustancias. En estos casos, el permanganato se reduce a $MnO_2$, el cual se precipita. El permanganato, por tanto, tiene una capacidad de oxidación sólo de los $\frac{3}{5}$ de la que tiene cuando se usa en presencia de ácido (véase la sección 12-2). Este principio debe aplicarse en los cálculos de tales análisis. (Véase el ejemplo 6 siguiente.)

| *Sustancia* | *Oxidado a* |
|---|---|
| $Mn^{++}$ | $MnO_2$ |
| HCOOH (ácido fórmico) | $CO_2$ |

**Ejemplo 1** ¿Cuál es la normalidad de una solución de permanganato de potasio si 40.00 ml oxidarán el peso de tetraoxalato de potasio $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, el cual requiere 30.00 ml de solución de hidróxido de sodio 0.5000 $N$ para su neutralización y cuál es el valor de 1.000 ml del $KMnO_4$ en función de gramos de $As_2O_3$ en la titulación de $As^{3+}$ a $H_3AsO_4$ en presencia de ácido?

*Solución* El peso en gramos de tetraoxalato que requiere de 30.00 ml de NaOH 0.5000 $N$ para su neutralización es

$$30.00 \times 0.5000 \times \frac{KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}{3\,000}$$

El peso de tetraoxalato de potasio oxidado por 40.00 ml de $KMnO_4$ $x$ $N$ es

$$40.00 \times x \times \frac{KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}{4\,000}$$

Puesto que estas expresiones son iguales entre sí, la igualdad puede expresarse por una ecuación en la cual los pesos moleculares del tetraoxalato de potasio se cancelen y

$$x = 0.5000\ N \qquad \textit{Resp.}$$

En el $As_2O_3$ el número de oxidación de cada arsénico cambia en dos unidades, por tanto,

$$1\,000 \times 0.5000 \times \frac{As_2O_3}{4\,000} = 0.02473 \text{ g} \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 2** ¿Cuál es el porcentaje de hierro en una muestra de mineral que pesa 0.7100 g, si después de hacer una solución y reducir el hierro con zinc amalgamado, se requieren 48.06 ml de $KMnO_4$ (1.000 ml $\doteq$ 0.006700 g de $Na_2C_2O_4$) para oxidar el hierro? ¿Cuántos gramos de $KMnO_4$ están contenidos en cada ml de la solución?

*Solución*

$$\text{Normalidad del } KMnO_4 = \frac{0.006700}{\frac{Na_2C_2O_4}{2\,000}} = 0.1000$$

$$\frac{48.06 \times 0.1000 \times \frac{Fe}{1\,000}}{0.7100} \times 100 = 37.80\%\ Fe \qquad \textit{Resp.}$$

Cada ml de $KMnO_4$ normal contiene $KMnO_4/5\,000 = 0.03161$ g

Cada ml de este $KMnO_4$ contiene $0.03161 \times 0.1000 = 0.003161$ g *Resp.*

**Ejemplo 3** ¿Cuántos gramos de $H_2O_2$ están contenidos en una solución que requiere 14.05 ml de $KMnO_4$ para titulación, de los cuales 1.000 ml $\simeq$ 0.008378 g de Fe (o sea, oxidarán la cantidad de Fe del estado bivalente al estado trivalente)? ¿Cuántos gramos y ml de oxígeno medido en seco y en condiciones estándares se desprenden durante la titulación?

*Solución*

$$\text{Normalidad del } KMnO_4 = \frac{0.008378}{\text{Fe}/1\,000} = 0.1500$$

$$\text{Peso del } H_2O_2 = 14.05 \times 0.1500 \times \frac{H_2O_2}{2\,000} = 0.03583 \text{ g} \qquad \textit{Resp.}$$

Cada mol de $H_2O_2$ corresponde a un mol de $O_2$ desprendido [véase la sección 12-2, ejemplo 1(*i*)]. Por tanto,

$$\text{Peso de } O_2 \text{ desprendido} = 14.05 \times 0.1500 \times \frac{O_2}{2\,000} = 0.03372 \text{ g} \qquad \textit{Resp.}$$

Cada mol de $O_2$ ocupa 22 400 ml, por tanto,

$$\text{Volumen de } O_2 \text{ desprendido} = 14.05 \times 0.1500 \times \frac{22\,400}{2\,000} = 23.60 \text{ ml} \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 4** ¿Cuál es el porcentaje de $MnO_2$ en un mineral de pirolusita, si una muestra que pesa 0.4000 g se trata con 0.6000 g de $H_2C_2O_4\,2H_2O$ puro y con $H_2SO_4$ diluido y después que la reducción se ha realizado ($MnO_2 + H_2C_2O_4 + 2H^+ \longrightarrow Mn^{++} + 2CO_2 + 2H_2O$), el exceso de ácido oxálico requiere 26.26 ml de $KMnO_4$ 0.1000 *N* para su titulación? Si se hubiese usado $As_2O_3$ puro en vez del ácido oxálico, ¿cuántos gramos se hubiesen requerido para que los otros datos numéricos permanecieran igual?

*Solución*

$$\text{m.eq. de } H_2C_2O_4{\cdot}2H_2O \text{ usado} = \frac{0.6000}{H_2C_2O_4{\cdot}2H_2O/2\,000} = 9.526$$

$$\text{m.eq. de } KMnO_4 \text{ usado} = 26.26 \times 0.1000 = 2.626$$

$$\text{m.eq. netos} = 9.526 - 2.626 = 6.900$$

$$\frac{6.900 \times MnO_2/2\,000}{0.4000} \times 100 = 74.99\%\ MnO_2 \qquad \textit{Resp.}$$

$$\text{m.eq. de } As_2O_3 \text{ requeridos} = 9.526$$

$$9.526 \times \frac{As_2O_3}{4\,000} = 0.4711 \text{ g } As_2O_3 \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 5** ¿Cuál es el peso miliequivalente del $Pb_3O_4$ y del Pb en el cálculo del análisis del plomo rojo ($Pb_3O_4$ impuro) por un método similar al del ejemplo anterior ($Pb_3O_4 + H_2C_2O_4 + 3SO_4^{=} + 6H^+ \longrightarrow 3PbSO_4 + 2CO_2 + 4H_2O$)?

*Solución* El número de oxidación del Pb cambia de un promedio de $2\frac{2}{3}$ (en el $Pb_3O_4$) a 2(en el $PbSO_4$). Cada Pb, por tanto, cambia en un promedio de $\frac{2}{3}$ de unidad y hay un cambio de dos unidades para 3Pb., de donde,

$$\text{p.m.eq. del } Pb_3O_4 = \frac{Pb_3O_4}{2\,000} = 0.3428 \qquad \textit{Resp.}$$

$$\text{p.m.eq. del Pb} = \frac{3Pb}{2\,000} = 0.3108 \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 6** Un acero que contiene 0.90% de Mn se analiza por los tres métodos estándares descritos en seguida, en cada caso con una muestra de 2.50 g y soluciones de $KMnO_4$ 0.0833 *N* y $FeSO_4$ 0.100 *N*. Calcule en cada caso el volumen de $KMnO_4$ requerido.

*Solución*

*Método del bismutato.* El Mn se oxida a $KMnO_4$ y después de reducción con 25.0 ml del $FeSO_4$ estándar $FeSO_4$ ($MnO_4^- + 5Fe^{++} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{++} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$) el exceso de hierro ferroso se titula con el $KMnO_4$ estándar.

Sea $x$ = ml de $KMnO_4$ usados en la titulación.

$$\text{m.eq. de } FeSO_4 \text{ usado} = 25.0 \times 0.100 = 2.50$$

$$\text{m.eq. de } KMnO_4 \text{ usado} = x \times 0.0833$$

$$\text{m.eq. netos} = 2.50 - 0.0833x$$

$$\frac{(2.50 - 0.0833x) \times Mn/5\,000}{2.50} \times 100 = 0.90$$

$$x = 5.42 \text{ ml} \qquad \textit{Resp.}$$

*Método del clorato (de Williams).* El Mn se oxida con $KClO_3$ a $MnO_2$, el cual se filtra y se disuelve en 25.0 ml del $FeSO_4$ estándar ($\underline{MnO_2} + 2Fe^{++} + 4H^+ \longrightarrow Mn^{++} + 2Fe^{3+} + 2H_2O$). El exceso de $FeSO_4$ se titula con el $KMnO_4$ estándar.

Sea $x$ = número de ml de $KMnO_4$ usados en la titulación.

$$\text{m.eq. de } FeSO_4 \text{ usado} = 25.0 \times 0.100 = 2.50$$

$$\text{m.eq. de } KMnO_4 \text{ usado} = x \times 0.0833$$

$$\text{m.eq. netos} = 2.50 - 0.0833x$$

$$\frac{(2.50 - 0.0833x) \times Mn/2\,000}{2.50} \times 100 = 0.90$$

$$x = 20.2 \text{ ml} \qquad \textit{Resp.}$$

*Método de Volhard.* El Mn se titula directamente con $KMnO_4$ en una solución que se mantiene neutral con ZnO ($3Mn^{++} + 2MnO_4^- + 2\underline{ZnO} \longrightarrow 5\underline{MnO_2} + 2Zn^{++}$).

Sea $x$ = número de ml de $KMnO_4$ usados en la titulación.

En este caso, la normalidad del $KMnO_4$ no puede tomarse como 0.0833, porque no está siendo utilizada en solución normal, donde el cambio en número de oxidación de su manganeso es de 3 en vez de 5. En otras palabras, la capacidad de oxidación del $KMnO_4$ en solución neutra es de sólo $\frac{3}{5}$ de lo que es en solución ácida. En este caso particular la normalidad es $0.0833 \times \frac{3}{5}$. El cambio en número de oxidación del Mn titulado es de 2.

$$\frac{x(0.0833 \times \frac{3}{5}) \times \text{Mn}/2\,000}{2.50} \times 100 = 0.90$$

$$x = 16.4 \text{ ml} \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 7** Una muestra de acero de 1.00 g que contiene 0.90% de Mn se analiza por el método del persulfato (peroxidisulfato), según el cual el manganeso se oxida a permanganato con el peroxidisulfato y el permanganato resultante se titula con una solución estándar de arsenito de sodio. Si se requieren 7.68 ml de la solución de arsenito (0.0400 *M* en $Na_2AsO_3$) y el arsenito se oxida a arsenato en la titulación, ¿a qué número de oxidación promedio se redujo el manganeso en la titulación?

*Solución*

$0.0400\ M\ Na_3AsO_3 = 0.800\ N$

Sea $x$ = cambio en número de oxidación del Mn durante la titulación.

$$7.68 \times 0.0800 \times \frac{\text{Mn}}{x \times 1\,000} = 0.0090$$

Despejando,

$x = 3.75$

Número de oxidación del Mn en la forma reducida $= 7 - 3.75 = 3.25$ *Resp.*

**Ejemplo 8** Si 1.000 ml de una solución de $KMnO_4$ es equivalente a 0.1000 milimoles de formato de sodio ($HCO_2Na$) en la siguiente titulación: $3HCO_2^- + 2MnO_4^- + H_2O \longrightarrow 3CO_2 + 2MnO_2 + 5OH^-$, ¿Cuál es el valor del $KMnO_4$ en función de gramos de CaO en el método volumétrico para el calcio, según el cual este elemento se precipita como $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, si filtra el precipitado y se disuelve en $H_2SO_4$ diluido y el oxalato se titula con permanganato?

*Solución*

0.1000 milimoles de $HCO_2Na = 0.2000$ m.eq.

(puesto que en la titulación el número de oxidación del C cambia de +2 a +4)

Normalidad del $KMnO_4 = 0.2000$

Esta normalidad se aplica sólo al tipo de titulación mencionada, en el cual el número de oxidación del Mn en el $KMnO_4$, cambia en 3 unidades. Por tanto:

Normalidad del $KMnO_4$ (en presencia de ácido) $= 0.2000 \times \frac{5}{3} = 0.3333$

Cada átomo de Ca se combina con el equivalente a 1 mol de oxalato. Puesto que el peso miliequivalente del radical oxalato es su peso molecular entre 2 000, el peso miliequivalente del CaO debe ser su peso molecular entre 2 000.

$$1.000 \times 0.3333 \times \frac{\text{CaO}}{2\,000} = 0.009347 \text{ g CaO} \qquad \textit{Resp.}$$

## 12-5 Proceso del dicromato

El dicromato de potasio se usa ocasionalmente como un estándar oxidimétrico. Con indicadores químicos (por ejemplo, sulfonato de difenilamina), el uso del dicromato en titulaciones directas se restringe a la titulación del hierro ferroso. Las sustancias oxidantes pueden determinarse por el proceso del dicromato, como en el proceso del permanganato, por la adición de un exceso medido de una sal ferrosa y la titulación del exceso con la solución estándar. Las titulaciones con dicromato de potasio tienen mayor aplicación en las titulaciones potenciométricas, en donde los indicadores químicos no son necesarios.

La solución normal de dicromato de potasio contiene un sexto del peso molecular gramo de $K_2Cr_2O_7$ por litro (véase la sección 12-2).

**Ejemplo 1** ¿Cuál es el porcentaje de $Fe_2O_3$ en una muestra de mineral de limonita, si el hierro de una muestra de 0.5000 g se reduce y se titula con 35.15 ml de solución de dicromato de potasio de la cual 15.00 ml son equivalentes en capacidad oxidante a 25.00 ml de una solución de permanganato de potasio que tiene un "valor en hierro" de 0.004750 g? (Esta última expresión es una forma convencional para significar que 1 000 ml de la solución oxidará 0.004750 g de hierro *del estado divalente al trivalente.*)

*Solución*

$$\text{Normalidad del } KMnO_4 = \frac{0.004750}{1.000 \times \text{Fe}/1\,000} = 0.08505$$

$$\text{Normalidad del } K_2Cr_2O_7 = 0.08505 \times 25.00/15.00 = 0.1418$$

$$\frac{35.15 \times 0.1418 \times \dfrac{Fe_2O_3}{2\,000}}{0.5000} \times 100 = 79.60\%\ Fe_2O_3 \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 2** La fusión de una muestra de 0.2000 g de mineral de cromito junto con $Na_2O_2$ oxida el cromo a cromato. La adición de 50 ml de una pipeta de solución de sulfato ferroso la reduce en solución ácida a iones crómicos ($Cr_2O_7^{=} + 6Fe^{++} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$), y el exceso de iones ferrosos se titulan con 7.59 ml de $K_2Cr_2O_7$ 0.1000 *N*. Cada porción de la pipeta de solución ferrosa es equivalente a 47.09 ml de la solución de $K_2Cr_2O_7$ estándar. ¿Cuál es el porcentaje de Cr en la muestra? ¿Qué peso de muestra del mineral de cromito debe tomarse para que el número de ml de $K_2Cr_2O_7$ 1.000 *N* estándar, que son equivalentes a la solución ferrosa agregada, menos el número de ml de $K_2Cr_2O_7$ usados en la titulación, sea igual que el porcentaje de $Cr_2O_3$ en la muestra?

*Solución* Solución neta de $K_2Cr_2O_7$ (equivalente al Cr en el mineral) = 47.09 − 7.59 = 39.50 ml.

$$\frac{39.50 \times 0.1000 \times \frac{Cr}{3\,000}}{0.2000} \times 100 = 34.24\%\ Cr \qquad \textit{Resp.}$$

La segunda parte de este problema simplemente establece que el volumen neto de $K_2Cr_2O_7$ 0.1000 *N* (o sea, el número de ml equivalentes al Cr en la muestra) es igual en valor que el porcentaje de $Cr_2O_3$.

$$\frac{a \times 0.1000 \times Cr_2O_3/6\,000}{x} \times 100 = a$$

$$x = 0.2533\ g \qquad \textit{Resp.}$$

## 12-6 Proceso del sulfato cérico o del cerato

El cerio en el estado tetravalente es un agente oxidante muy poderoso: los iones céricos amarillos o iones complejos cerato[1] se reducen a iones cerosos trivalentes incoloros.

$$Ce^{4+} + e \longrightarrow Ce^{3+}$$

Una solución de sulfato cérico es satisfactoria para titulaciones oxidimétricas y tiene ciertas ventajas sobre el permanganato de potasio, particularmente por su gran estabilidad y su menor tendencia a oxidar los iones cloruro. En la titulación de sustancias reductoras que en solución son incoloras, el color amarillo del exceso de iones céricos sirve como un indicador relativamente satisfactorio. La titulación de iones ferrosos puede realizarse con ortofenantrolina (ferroin) como indicador interno. El potencial del indicador en sus dos estados de oxidación queda comprendido entre los del hierro férrico-ferroso y los del cerio cérico-ceroso.

| | |
|---|---|
| $Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$ | +1.61 volts |
| ferroin' (azul) + $e \rightleftharpoons$ ferroin' (rojo) | +1.06 volts |
| $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{++}$ | +0.77 volt |

El sulfato cérico es particularmente satisfactorio en titulaciones potenciométricas.

[1] En soluciones ácidas de sales de cerio(IV), una parte considerable del elemento está en la forma de aniones complejos; el grado de complejidad varía con la naturaleza y concentración del ácido que proporciona los aniones. En tales casos, las sales de cerio pueden llamarse con toda propiedad *ceratos* y el potencial de semicelda entre el Ce(IV) y el Ce(III) varía un poco bajo estas condiciones. Sin embargo, para simplificar nomenclatura y ecuaciones, se evitará el uso de palabras como *ion percloratocerato* y *ácido sulfatocérico* y sus fórmulas correspondientes. Simplemente se utilizará el término *ion cérico*, simbolizado por $Ce^{4+}$. La oxidación de iones ferrosos y de oxalato en presencia de ácido se representará como $Fe^{++} + Ce^{4+} \longrightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$ y $C_2O_4^{=} + 2Ce^{4+} \longrightarrow 2CO_2 + 2Ce^{3+}$.

En cálculos en los que intervengan potenciales, se usará el valor +1.61 volts, para el potencial estándar de $Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$.

**Ejemplo 1** ¿Qué peso de limonita debe tomarse, de tal forma que, después de su solución en HCl y de la reducción del hierro, el volumen de una solución cérica estándar requerido para titulación sea la mitad del porcentaje del $Fe_2O_3$ en la muestra (6.000 ml de la solución cérica ≃ 2.000 ml de solución $KHC_2O_4$ ≃ 3.000 ml de NaOH 0.08000 $N$)?

*Solución*

$$\text{Concentración de la solución de } KHC_2O_4 = 0.08000 \times \frac{3.000}{2.000}$$

$$= 0.1200\ N \quad \textit{como ácido}$$

$$= 0.2400\ N \quad \textit{como agente reductor}$$

$$\text{Concentración de la solución cérica} = 0.2400 \times \frac{2.000}{6.000} = 0.08000\ N$$

$$\frac{1 \times 0.08000 \times Fe_2O_3/2\ 000}{x} \times 100 = 2$$

$$x = 0.3194 \text{ g} \quad \textit{Resp.}$$

## PROBLEMAS

*12-19. Una solución contiene 2.608 g de $KMnO_4$ por 750 ml. (*a*) ¿Cuál es su normalidad como agente oxidante y cuál es el valor de cada ml en términos de g de (*b*) $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, (*c*) $As_2O_3$, (*d*) $KHC_2O_4$, (*e*) $H_2O_2$, (*f*) $U(SO_4)_2$ (oxidado a $UO_2^{++}$)?

*12-20. Dada una solución de $KMnO_4$ de la cual 1.000 ml ≃ 1.000 ml de solución de $KHC_2O_4$ ≃ 1.000 ml de NaOH ≃ 0.1000 milimoles de $KHC_8H_4O_4$ (ftalato ácido de potasio). (*a*) ¿Cuál es el valor de 1.000 ml en función de g de $Fe_2O_3$? (*b*) ¿Cuántos milimoles de Mn están presentes en cada ml?

*12-21. ¿Cuántos g de $KMnO_4$ están contenidos en un litro de solución, si cierto volumen de ella oxidará el peso de tetraoxalato de potasio que requiere la mitad del volumen de una solución de NaOH 0.2000 $N$ para su neutralización?

*12-22. Dados: 1.000 ml $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ≃ 0.2000 ml $KMnO_4$; 1.000 ml $KMnO_4$ ≃ 0.1117 g Fe. ¿Cuál es la normalidad de la solución de tetraoxalato cuando se usa como ácido?

*12-23. Se dan dos soluciones de permanganato. La solución A contiene 0.01507 g de $KMnO_4$ por ml. La solución B es de tal concentración, que 20.00 ml oxidan 0.01200 g de Fe (II). ¿En qué proporción por volumen deben mezclarse las dos soluciones para que la solución resultante tenga la misma normalidad oxidante en presencia de ácido como la tiene el $K_2Cr_2O_7$ 0.05555 $M$?

*12-24. (*a*) ¿Cuántos ml de solución de $K_2Cr_2O_7$ que contengan 25.00 g de la sal por litro reaccionarán con 3.402 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ en solución ácida diluida? (*b*) ¿Cuál es la normalidad de la solución de dicromato como una sal de potasio?

*12-25. ¿Cuántos g de $K_2Cr_2O_7$ deben pesarse, disolverse y diluirse hasta tener 700 ml para hacer una solución tal, que cuando se use en la titulación del Fe en una muestra de

mineral sea de tal capacidad, que cuatro veces el número de ml usados con una muestra de 0.5000 g representen la mitad del porcentaje de FeO en la muestra?

*12-26. ¿Cuántos gramos de $Pb_3O_4$ puro (= $PbO_2 \cdot 2PbO$) deben disolverse en una mezcla de 30 ml de $H_2SO_4$ 6 *N* y 2.000 milimoles de $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ de manera que se requieran 30.00 ml de $KMnO_4$ 0.1000 *N* para el exceso de oxalato?

*12-27. ¿Qué peso de mineral de hierro espático ($FeCO_3$ impuro) debe tomarse para análisis, de manera que el número de ml de $KMnO_4$ (1.000 ml ≈ 0.3000 ml de solución de tetraoxalato de potasio, la cual es 0.2500 *N* como ácido) que se utilizan en la titulación sea el doble del porcentaje de FeO en el mineral?

*12-28. Una solución contiene 2.608 g de $KMnO_4$ por 750 ml. (*a*) ¿Cuál es la molaridad de la solución?, (*b*) ¿cuál es su normalidad como sal de potasio?, (*c*) ¿cuál es su normalidad como agente oxidante en presencia de ácido? y (*d*) ¿cuántos g de $VOSO_4$ (peso fórmula = 163.0) serían oxidados (a $HVO_3$) por 1.000 ml de esa solución?

*12-29. (*a*) ¿Cuál es la normalidad de una solución de $KMnO_4$ en relación con su uso en una solución ligeramente alcalina (o sea, cuando se reduce a $MnO_2$), si cada ml oxidará 0.1000 milimoles de $As_2O_3$ en presencia de ácido? (*b*) ¿Cuántos milimoles de $K_4Fe(CN)_6$ oxidará cada ml del permanganato (a ferricianuro) en presencia de ácido?

*12-30. Una muestra de pirolusita que pesa 0.6000 g se disuelve en una solución que contiene 5.00 ml de $H_2SO_4$ 6 *N* y 0.9000 g de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Después, el exceso de oxalato requiere 24.00 ml de solución de $KMnO_4$ para titulación. Si cada ml del $KMnO_4$ oxida el Fe(II) en 0.03058 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, ¿cuál es la capacidad oxidante de la muestra en términos del porcentaje de $MnO_2$?

*12-31. (*a*) ¿Cuál es el porcentaje de Cr en una muestra de cromito, si cuando 0.2000 g del mineral se funden con $Na_2O_2$ y el extracto acidificado (que contiene todo el Cr como dicromato) se trata con 5.000 milimoles de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, la solución requiere entonces de un sexto de un milimol de $K_2Cr_2O_7$? (*b*) ¿A qué volumen de solución *N*/20 corresponde el dicromato usado?

*12-32. ¿Cuál es la normalidad redox de una solución de sulfato de amonio cérico [hexasulfatocerato de amonio $(NH_4)_4Ce(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$] y el valor de cada ml de ella en función de mg de hexahidrato sulfato de amonio ferroso, si cada ml de la solución de Ce(IV) oxida 0.02000 milimoles de $As_2O_3$ (con $OsO_4$ como catalizador)?

*12-33. Una muestra de 0.5000 g de mineral de cromito se funde con $Na_2O_2$ y el extracto acidificado del dicromato se reduce con una solución que contiene 2.780 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. El exceso de iones Fe(II) requieren 10.00 ml de solución de $K_2Cr_2O_7$ de la cual cada ml equivale en una reacción redox a 0.01597 g de $Fe_2O_3$. Calcule el porcentaje de Cr en el mineral.

*12-34. Una solución que contiene 0.7500 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ se hace 2 *N* en HCl y se pasa a través de un reductor de plata ($Cu^{++} + 3Cl^- + Ag \longrightarrow AgCl + CuCl_2^-$) directamente en 25 ml de $Fe_2(SO_4)_3$ *M*/2 $Fe_2(SO_4)_3$ ($Fe^{3+} + CuCl_2^- \longrightarrow Fe^{++} + Cu^{++} + 2Cl^-$). La solución resultante requiere 30.00 ml de una solución de Ce(IV) para la titulación. ¿Cuál es la normalidad de la solución cérica como agente oxidante?

*12-35. Si se permite que 0.9000 g de ácido oxálico $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ reaccionen con 0.5000 g de pirolusita y el exceso del ácido oxálico se titula con permanganato, (*a*) ¿cuál

debe ser la normalidad del permanganato para que la mitad del porcentaje de $MnO_2$ pueda obtenerse restando la lectura de la bureta del volumen $A$ del permanganato equivalente a los 0.9000 g de ácido oxálico usado? (*b*) ¿Cuál es el valor de $A$?

***12-36.** Una muestra de acero que pesa 2.20 g y contiene 0.620% Mn se disuelve y el Mn se titula en solución neutra con $KMnO_4$ estándar. ($3Mn^{++} + 2MnO_4^- + 2H_2O \longrightarrow 5\underline{MnO_2} + 4H^+$.) Si se requieren 6.88 ml, ¿cuál es el valor de cada ml del $KMnO_4$ en términos de (*a*) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, (*b*) $As_2O_3$?

***12-37.** Balancee la siguiente ecuación:

$$K_2Na[Co(NO_2)_6] + MnO_4^- + H^+ \longrightarrow K^+ + Na^+ + Co^{++} + NO_3^- + Mn^{++} + H_2O$$

Ésta representa un método volumétrico para determinar el potasio. Calcule a partir de las relaciones molares el valor de 1.00 ml de $KMnO_4$ (del cual 1.00 ml $\simeq$ 0.0080 g de $Fe_2O_3$) en términos de g de K.

***12-38.** El formato de sodio, $HCO_2Na$, puede titularse en solución neutra de acuerdo con la ecuación $3HCO_2^- + 2MnO_4^- + H_2O \longrightarrow 2\underline{MnO_2} + 3CO_2 + 5OH^-$. Si 10.00 ml del $KMnO_4$ son equivalentes a 0.08161 g de formato de sodio por este método, (*a*) ¿cuál es el "valor en hierro" de cada ml del $KMnO_4$?, (*b*) ¿cuál es el valor de cada ml en términos del número de milimoles de $H_2O_2$?, (*c*) ¿cuál es el valor de cada ml en términos de g de CaO? y (*d*) ¿cuál es el valor de cada ml en términos de g de Mn por el método de Volhard?

***12-39.** El calcio puede precipitarse como $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ y el precipitado filtrado, lavado y disuelto en $H_2SO_4$ diluido. El ácido oxálico formado puede después titularse con permanganato. Si se usa una solución de $KMnO_4$ 0.1000 $N$, calcule el valor de 1.000 ml en términos de (*a*) Ca, (*b*) CaO, (*c*) $CaCO_3$.

***12-40.** Si el hierro en una muestra de 0.1500 g de mineral de hierro se reduce y posteriormente requiere 15.03 ml de permanganato para oxidación, ¿cuál es la pureza del mineral expresado como porcentaje de (*a*) Fe, (*b*) FeO, (*c*) $Fe_2O_3$? (4.000 ml de $KMnO_4 \simeq$ 3.000 ml de solución de $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \simeq$ 3.000 ml de NaOH que contiene el equivalente de 50.00 milimoles de $Na_2O$ por litro.)

***12-41.** (*a*) ¿Cuál es el porcentaje de pureza de una muestra de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, si una muestra que pesa 0.2003 g requiere 29.30 ml de solución de permanganato, de la cual 1.000 ml $\simeq$ 0.006023 g de Fe? (*b*) Durante la titulación, ¿qué volumen de $CO_2$ (seco, en condiciones estándares) se produce?

***12-42.** A 0.5000 g de pirolusita se le agrega cierto volumen de solución de $NaAsO_2$. Después que la reacción en presencia de ácido se completa, el exceso de arsenito requiere 30.00 ml de $KMnO_4$ 0.1000 $N$ para oxidación. Si se encuentra que la pirolusita contiene 86.93% de $MnO_2$, ¿qué peso de $As_2O_3$ disuelto contenía la solución de arsenito agregada?

***12-43.** En la titulación cerimétrica del Fe, el cambio de color del indicador de ferroin es muy abrupto. Se ha propuesto usar un indicador auxiliar [*Anal. Chem.*, **29**, 1226 (1957)] para dar una señal preventiva cuando se ha oxidado el 99% de los iones ferrosos. El indicador auxiliar deseado debe empezar a oxidarse en este punto, pero puede suponerse que el cambio óptimo de color ocurriría con un indicador que tuviese un potencial estándar alrededor de 0.05 volts arriba de este punto en la serie de potenciales. Tomando el potencial estándar del férrico ferroso en el medio ácido utilizado como +0.68 volts, ¿cuál sería el potencial correspondiente del indicador auxiliar?

*12-44. Si se mezclan 100.0 ml de una solución que contiene 10.00 g de $K_2Cr_2O_7$ por litro y 5.00 ml de $H_2SO_4$ 6 *N* con 75.0 ml de una solución que contiene 80.0 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ por litro y la solución resultante se titula con $KMnO_4$ 0.2121 *N*, (*a*) ¿qué volumen del $KMnO_4$ se requiere?, (*b*) ¿cuántos milimoles de $KMnO_4$ se requieren?

*12-45. (*a*) Al titular una muestra de 1.000 g de $H_2O_2$ con $KMnO_4$, ¿cuál debe ser la normalidad el permanganato para que la lectura de la bureta represente directamente el porcentaje de $H_2O_2$? (*b*) En la titulación, ¿cuántos milimoles de $O_2$ gaseoso produce cada ml del $KMnO_4$?

*12-46. Una muestra de magnetita (esencialmente $Fe_3O_4$) se funde con $Na_2O_2$ y el material se lava con $H_2O$ y se acidifica. El Fe, ahora completamente en estado férrico, se reduce con Zn y se titula con $KMnO_4$ de tal concentración que 2.000 ml ≃ 3.000 ml de solución de $KHC_2O_4$ ≃ 2.000 ml de NaOH ≃ 1.000 ml de $H_2SO_4$ ≃ 0.008138 g de ZnO. El volumen de $KMnO_4$ requerido = 30.10 ml. (*a*) ¿Cuál es la normalidad del $KMnO_4$ y (*b*) ¿cuántos g de $Fe_2O_4$ están presentes en la muestra de magnetita?

*12-47. Seis milimoles de MnO se calcinan al aire ($6MnO + O_2 \longrightarrow 2Mn_3O_4$), y el óxido mezclado resultante se disuelve en una solución que contiene 25 ml de $H_2SO_4$ 6 *N* y *A* g de $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$. El Mn se reduce completamente por los iones ferrosos a la forma dipositiva. Si el exceso de iones ferrosos requieren 12.00 ml de $KMnO_4$ que contiene 0.05000 milimoles de $KMnO_4$ por ml, encuentre el valor numérico de *A*.

*12-48. Una muestra de acero pesa 2.00 g y contiene 0.55% de Mn. Después de disolver en $HNO_3$ el Mn se oxida a $MnO_4^-$ con $Bi_2O_4$ y el exceso de $Bi_2O_4$ se filtra. Se agrega exceso de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (disuelto en $H_2O$) y el exceso de iones ferrosos requieren 20.0 ml de $KMnO_4$ 0.200 *N*. (*a*) ¿Cuántos g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ se usaron? (*b*) Si la reducción se hubiese hecho con $Na_2C_2O_4$ en vez de la sal ferrosa, ¿cuántos milimoles del oxalato se hubiesen usado para que se requiriesen 20.0 ml del $KMnO_4$ para el exceso de oxalato?

*12-49. Una muestra de cromito contiene 30.08% de $Cr_2O_3$. (*a*) Después de la fusión de una muestra de 0.2000 g con $Na_2O_2$ y de disolver en ácido, ¿cuántos gramos de $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ deben agregarse para que el exceso de iones ferrosos requieran 15.00 ml de $K_2Cr_2O_7$ 0.6011 *N*? (*b*) ¿Cuántos átomos miligramo de Cr contiene cada ml del dicromato? (*c*) Si 3.000 ml de este dicromato ≃ 2.000 ml de solución de $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ≃ 1.000 ml de KOH ≃ 3.000 ml de $H_2SO_4$, ¿cuántos moles de $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ es capaz teóricamente de disolver cada ml del $H_2SO_4$ y cuántos miliequivalentes como agente oxidante representaría esta cantidad de $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$?

*12-50. Una muestra de acero que pesa 2.00 g se analiza para determinar el Mn por el método del bismutato. Si usaron 25 ml de una pipeta de $FeSO_4$ 0.120 *N* para la reducción del Mn oxidado y 22.9 ml de $KMnO_4$ 0.0833 *N* en la titulación del exceso de iones ferrosos, ¿qué volumen del $KMnO_4$ se hubiese usado si el mismo peso de muestra se hubiese analizado (*a*) por el método del clorato (usando 25 ml de la pipeta del $FeSO_4$ mencionada, (*b*) por el método de Volhard en una porción $\frac{1}{2}$ alícuota de la solución preparada? (*c*) ¿Cuál es el porcentaje del Mn en el acero?

*12-51. Una muestra de cromito que pesa 0.3010 g se funde con $Na_2O_2$, se lava con agua y se acidifica con $H_2SO_4$. La solución resultante de dicromato se trata con una solución que contiene cristales disueltos de $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, y el exceso de iones ferrosos se titula con dicromato estándar (que contiene 5.070 g de $K_2Cr_2O_7$ por litro). Si se sabe que un máximo de 45.00% de $Cr_2O_3$ puede estar presente en el mineral, ¿qué

peso mínimo de los cristales ferrosos debe usarse de manera que no se requieran más de 50 ml de una bureta del dicromato?

*12-52. Una muestra de $Na_2C_2O_4$ que pesa 0.2500 g se disuelve en $H_2SO_4$ diluido y requiere 40.15 ml de solución de sulfato cérico para su oxidación. (*a*) ¿Cuál es la normalidad de la solución cérica como agente oxidante? (*b*) ¿Cuántos g de $Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$ deben disolverse en 500 ml para preparar una solución de esta normalidad? (*c*) Si una muestra de limonita que pesa 0.3000 g se disuelve en HCl, se reduce el Fe con Ag metálica y la solución requiere 25.03 ml de la solución cérica para cambiar el color del indicador de *o*-fenantrolina, ¿cuál es el porcentaje de $Fe_2O_3$ en la limonita?

*12-53. Una muestra de $KNO_2$ que contiene sólo impurezas inertes pesa 10.936 g. Se disuelve en agua y se toma una porción alícuota de $\frac{1}{20}$ para analizar. En un recipiente se pone un volumen de $KMnO_4$ 0.2037 *N*, que teóricamente oxidará esta cantidad de muestra sobre la base del 100% de pureza y se acidifica. La porción alícuota se agrega moviendo el recipiente continuamente y al exceso de permanganato diluido se agregan 15.00 ml de $Na_2C_2O_4$ 0.2137 *N*. El exceso de oxalato requiere después 4.42 ml del $KMnO_4$ estándar para su titulación. Calcule el porcentaje de pureza de la muestra original.

*12-54. Una muestra de 1.000 g de $KClO_3$ impuro se disuelve en agua y se diluye hasta tener 1 litro. Una porción alícuota de 50.00 ml se acidifica, se agrega una pipeta de $FeSO_4$ y la solución se calienta para convertir el clorato en cloruro. Después la solución requiere de 21.48 ml de $KMnO_4$ 0.1232 *N*. Si una pipeta de la solución ferrosa requiere 39.86 ml del $KMnO_4$, ¿cuál es la capacidad oxidante de la muestra en términos del porcentaje de $KClO_3$?

*12-55. Una muestra de ácido fórmico de grado técnico (HCOOH + materia inerte) pesa 0.1050 g. Se disuelve en agua y se hace ligeramente alcalina. Se agrega una pipeta de 100 ml de $KMnO_4$ 0.1000 *N* y los iones formato se oxidan como se indica en la ecuación $3HCOO^- + 2MnO_4^- + H_2O \longrightarrow 2MnO_2 + 3CO_2 + 5OH^-$. La suspensión se acidifica con $H_2SO_4$ y se agregan 75.00 ml de $H_2C_2O_4$ 0.1100 *N*. El oxalato reduce y disuelve al $MnO_2$ precipitado y reduce al exceso de permanganato ($MnO_2 + C_2O_4^= + 4H^+ \longrightarrow Mn^{++} + 2CO_2 + 2H_2O$; $2MnO_4^- + 5C_2O_4^= + 16H^{++} \longrightarrow 2Mn^{++} + 10CO_2 + 8H_2O$). Después el exceso de oxalato se titula con $KMnO_4$ 0.1000 *N*, para lo cual se requieren 24.64 ml. Calcule la pureza de la muestra en términos del porcentaje de HCOOH.

*12-56. Los ácidos selenoso $H_2SeO_3$ y teluroso $H_2TeO_3$ tienen propiedades similares y ambos se oxidan (a $H_2SeO_4$ y $H_2TeO_4$) en una titulación con permanganato, pero en una titulación con dicromato sólo el $H_2TeO_3$ se oxida. Si una mezcla equimolar de los dos ácidos requiere *A* ml de $KMnO_4$ $\frac{1}{20}$ *M* para su titulación, en términos de *A*, ¿cuántos ml de $K_2Cr_2O_7$ $\frac{1}{20}$ *M* se requerirían para la titulación del mismo peso de muestra?

12-57. (*a*) ¿Cuáles son la normalidad de una solución de $KMnO_4$ y el valor de cada ml en función de g de Fe, si cuando se titula una muestra de 0.1000 g de $KNO_2$ impuro (el cual se oxida a nitrato) la lectura de la bureta es la mitad del porcentaje de $N_2O_3$ en la muestra? (*b*) ¿Cuántos átomos gramo de Mn contiene cada litro de $KMnO_4$?

12-58. (*a*) ¿Cuál debe ser el valor de 1.000 ml de sulfato cérico en función de g de $Fe_2O_3$ de manera que en la titulación de una muestra de 0.5000 g de arsenito de sodio impuro (arsenito oxidado a arsenato), el porcentaje de $As_2O_3$ en la muestra sea el doble de la lectura de la bureta? (*b*) ¿Cuál es la molaridad de la solución cérica?

**12-59.** Una solución madre de $KMnO_4$ se prepara y se estandariza. Se encuentra que cada ml es equivalente a 0.01597 g de $Fe_2O_3$. Se reduce una pipeta de 10 ml del permanganato con $H_2O_2$ en presencia de ácido y el exceso de $H_2O_2$ se elimina con ebullición. Después la solución resultante se hace neutra y los iones manganosos en la solución se titulan con más de la solución madre de $KMnO_4$, la solución se conserva neutra con ZnO (método de Volhard). ¿Cuántos ml de $KMnO_4$ se requerirán en la titulación?

**12-60.** Un estudiante estandarizó una solución de KOH y una de $KMnO_4$ contra la misma sal ($KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$). Encontró que la normalidad de la primera fue de 0.09963 como base y de la segunda fue de 0.1328 como agente oxidante. Por coincidencia, se utilizaron exactamente 50.00 ml de la solución en cada estandarización. Calcule la relación del peso de tetraoxalato usado en el primer caso con respecto del utilizado en el segundo.

**12-61.** Un polvo está compuesto de ácido oxálico, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, bioxalato de potasio $KHC_2O_4 \cdot H_2O$ y una impureza inerte. Encuentre el porcentaje de cada componente a partir de lo siguiente: Una muestra del polvo, que pesa 1.200 g, reacciona con 37.80 ml de solución de NaOH 0.2500 *N*; 0.4000 g del polvo reaccionan con 43.10 ml de solución de $KMnO_4$ 0.1250 *N*.

**12-62.** A partir de los datos siguientes, calcule la pureza de una muestra de mineral cromito en función del porcentaje de Cr y de $Cr_2O_3$. Peso de la muestra = 0.2500 g; volumen de la solución de $FeSO_4$ usada para reducir los iones dicromato después de la fusión de la mezcla con $Na_2O_2$ y acidificando = 53.40 ml; volumen de solución de $K_2Cr_2O_7$ requerido para titular el exceso de iones ferrosos = 8.00 ml. La solución ferrosa usada tiene una normalidad redox exactamente de $\frac{4}{5}$ de la del dicromato usado y 40.00 ml de la última se requieren para titular el hierro en el análisis de 0.5000 g de limonita, que contienen 79.84% de $Fe_2O_3$.

**12-63.** Se requieren 15.27 ml de solución de $SnCl_2$, para reducir una cantidad de Fe de férrico a ferroso, que requiere 16.27 ml de $KMnO_4$ para reoxidación. Este volumen del $KMnO_4$ oxidará la cantidad de $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ que es neutralizada por 16.24 ml de NaOH 0.1072 *N*. ¿Cuál es la normalidad de la solución de $SnCl_2$ como agente reductor?

**12-64.** Encuentre el porcentaje de $MnO_2$ en una muestra de pirolusita a partir de los siguientes datos: Muestra = 0.5217 g; se agregan 4.470 g de $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ y 20 ml de $H_2SO_4$ diluido para disolver el $MnO_2$; se requieren 22.42 ml de $KMnO_4$ para el exceso de Fe(II); 1.000 ml de $KMnO_4 \simeq 0.007620$ g de $As_2O_3$.

**12-65.** Una muestra de $Mn_3O_4$ puro (= $MnO_2 \cdot 2MnO$) se disuelve en $H_2SO_4$ diluido, que contiene 50 ml de una pipeta de $H_2C_2O_4$ 0.2016 *N*. El oxalato reduce el Mn completamente a la forma dipositiva y el exceso de oxalato requiere 10.15 ml de $KMnO_4$ (1.000 ml $\simeq$ 0.01000 g de Fe) para su oxidación. ¿Qué peso de Mn(IV) se encuentra en la muestra?

**12-66.** ¿Cuántos g de $Cr_2O_3$ están presentes en una muestra de mineral de cromito, si cuando se descompone por fusión con $Na_2O_2$, se acidifica con $H_2SO_4$ y se trata con 3.000 milimoles de $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, el exceso de oxalato requiere 20.00 ml de $KMnO_4$ *M*/50?

**12-67.** En el análisis de mineral de uranio, el U se trae a la forma correspondiente a la fórmula $UOSO_4$ y después se titula con $KMnO_4$ estándar a la forma correspondiente a la fórmula $UO_2SO_4$. Si en esta titulación cada ml del $KMnO_4$ es equivalente a 1.000 mg del U elemental, ¿cuál es el valor de cada ml del $KMnO_4$ (*a*) en función de g de $As_2O_3$, (*b*) en términos de g de CaO en la titulación de $CaC_2O_4$?

12-68. El análisis cualitativo de cierto silicato muestra la presencia de una gran cantidad de Ca y sólo trazas de otros elementos positivos. En el análisis cuantitativo de una muestra de 0.5000 g el $SiO_2$ se retira y el Ca se precipita del filtrado, como $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$. Se encuentra que el número de ml de $KMnO_4$ 0.1660 *N* requeridos para oxidar el oxalato es casi exactamente igual que el porcentaje de $SiO_2$ en el silicato. ¿Cuál es la fórmula empírica del mineral? (Véase la sección 9-4.)

12-69. Una muestra de 0.3000 g de un polvo que, se sabe, consiste sólo de una mezcla de FeO, $Fe_2O_3$ y $Fe_3O_4$ se funde con $KHSO_4$. El material fundido se disuelve y todo el Fe se trae al estado divalente con $SnCl_2$. El exceso de Sn(II) se elimina y el Fe(II) se titula con 35.80 ml de $KMnO_4$ 0.1037 *N*. Otra muestra, que pesa 1.000 g, se calienta con $H_2SO_4$ + HF en una atmósfera inerte para evitar la oxidación prematura del Fe(II) por el aire. La solución resultante se diluye y se titula con 25.44 ml del $KMnO_4$ mencionado.

Establezca ecuaciones algebraicas simultáneas las cuales, si se resuelven, darían los porcentajes de los tres componentes del polvo original. Las ecuaciones deben mostrar el valor numérico de cada peso miliequivalente.

12-70. La heulandita es una metasilicato de calcio ácido hidroso y el análisis muestra un 14.80% de $H_2O$ y un 16.78% de $Al_2O_3$. Si el Ca fuese precipitado como $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$ de una muestra que pesa 1.000 g, se requerirían 32.87 ml de $KMnO_4$ 0.1000 *N* para su oxidación $\frac{3}{5}$ del agua existen como agua de cristalización. ¿Cuál es la fórmula empírica de la heulandita? (Véase la sección 9-4.)

12-71. Una muestra de una aleación que contiene Mn y que pesa 4.35 g se disuelve y el Mn se titula finalmente en solución *neutral* con $KMnO_4$ estándar que tiene un "valor" en hierro" de 0.00640 g [esto es, 1.000 ml oxidará ese peso de Fe(II) en solución ácida]. Si se requieren 13.05 ml, ¿cuál es el porcentaje de Mn en la aleación? ¿Cuál es el valor de cada ml del $KMnO_4$ en términos de g de formato de sodio HCOONa, en la titulación expresada por la ecuación $3HCOO^- + 2MnO_4^- + H_2O \cdot \longrightarrow 3CO_2 + \underline{MnO_2} + 5OH^-$?

12-72. Una muestra de magnetita se funde con $Na_2O_2$ y todo el Fe en la solución ácida del material fundido está en el estado tripositivo. El Fe se determina reduciendo al estado ferroso y titulando con $K_2Cr_2O_7$ 0.3000 *N*. (*a*) Si se requieren 30.00 ml, encuentre el número de g de $Fe_3O_4$ en la muestra. (*b*) ¿Cuántos g de Cr están presentes en cada ml de la solución de dicromato? (*c*) ¿A cuántos mg de $CeO_2$ es equivalente cada ml del dicromato, como agente oxidante?

12-73. De los siguientes datos, encuentre el peso de mineral de hierro que debe tomarse para que el porcentaje de $Fe_2O_3$ presente sea numéricamente igual que el doble del número de ml de $K_2Cr_2O_7$ usados en la titulación. 40.00 ml de HCl ≃ 2.880 g de AgCl; 35.00 ml de HCl ≃ 40.00 ml de solución de $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; 35.00 ml del tetraoxalato ≃ 40.00 ml de la solución de $K_2Cr_2O_7$.

12-74. Una solución de dicromato se prepara disolviendo 4.883 g de $K_2Cr_2O_7$ y diluyendo exactamente hasta tener 1 litro; una solución de sal ferrosa se prepara disolviendo 39.46 g de $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4\ 6H_2O$ en ácido diluido y diluyendo hasta tener 1 litro. ¿Qué volumen de la solución de dicromato debe transferirse a la solución ferrosa y mezclarse completamente, de manera que la normalidad de la solución como agente reductor sea la misma que la normalidad de la otra solución como agente oxidante?

12-75. Una muestra de magnetita de más de 90% en $Fe_3O_4$ con sólo materia inerte se funde con un fundente oxidante y el material resultante se lava con agua y se acidifica.

Los iones férricos se reducen con Zn y se titulan con $KMnO_4$ estándar. El punto final se sobrepasa y la solución se retitula con solución de $FeSO_4$ estándar. Formule un problema que incorpore la información anterior. Use un peso de muestra y volúmenes de $KMnO_4$ y $FeSO_4$ que sean razonables para obtener una precisión de cuatro cifras significativas. Exprese la concentración del $KMnO_4$ en términos de g de $As_2O_3$ y la del $FeSO_4$ en términos de g de $K_2Cr_2O_7$. A partir de los datos numéricos, calcule la normalidad de las soluciones de titulación y el porcentaje de Fe en el mineral.

**12-76.** Un óxido de Fe, que pesa 0.1000 g, se funde con $KHSO_4$ y la masa fundida se disuelve en ácido. El Fe se reduce a ferroso y se retitula con $K_2Cr_2O_7$ 0.1000 *N*. Si se requieren 12.96 ml, ¿cuál es la fórmula del óxido — FeO, $Fe_2O_3$ o $Fe_3O_4$?

**12-77.** Dos milimoles de $Pb_3O_4$ puro $Pb_3O_4$ (= $PbO_2 \cdot 2PbO$) se disuelve en una solución que contiene una mezcla de 25 ml de $H_2SO_4$ 6 *N* y *A* g de $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, el plomo tetravalente se reduce a $Pb^{++}$. El exceso de iones ferrosos requiere 12.00 ml de $KMnO_4$ 0.2500 *N* para su oxidación. (*a*) ¿Cuál es el valor de *A*? (*b*) ¿Cuántos átomos mg de Mn están presentes en cada ml del $KMnO_4$? (*c*) Si el tetraoxalato de potasio $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ hubiese sido sustituido por el sulfato de amonio ferroso mencionado, ¿cuántos miliequivalentes, milimoles y gramos del oxalato se hubiesen usado para la reducción, de manera que el exceso de oxalato hubiese requerido 12.00 ml de $KMnO_4$ 0.2500 *N*? (*d*) Si se analizara el sesquióxido de plomo, $Pb_2O_3$ por un método similar, ¿cuál sería el peso miliequivalente del $Pb_2O_3$?

**12-78.** De los datos siguientes, calcule el porcentaje de Fe en una muestra de limonita: Muestra = 0.6170 g; solución de dicromato usada = 47.56 ml; solución ferrosa usada = 2.85 ml; 1.000 ml de solución ferrosa = 1.021 ml de solución de dicromato. La solución de dicromato es 0.1130 *N*.

**12-79.** Cierto mineral de cromito contiene 24.80% de Cr. Una muestra que pesa 0.2580 g se funde con $Na_2O_2$, se lava con $H_2O$ y se acidifica. La solución resultante de dicromato se trata con un peso de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ que resulta justamente 50% más que la cantidad necesaria para reducir el dicromato. El exceso de sal ferrosa se titula con solución de dicromato que contiene 0.02000 milimoles de $K_2Cr_2O_7$ por ml. ¿Qué volumen se requiere?

**12-80.** Una solución de sulfato cérico es de tal normalidad, que se requieren 26.73 ml para titular el hierro ferroso que puede obtenerse de 1.052 g de $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$. (*a*) ¿Cuántos g de $Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$ deben disolverse en 750 ml de $H_2O$ y la solución resultante diluirse hasta tener un litro, para preparar una solución de tal concentración, que cada ml oxidará 0.006850 g de $Na_2C_2O_4$ en presencia de ácido? (*b*) ¿Cuál es la relación de las normalidades de las dos soluciones?

**12-81.** (*a*) ¿Cuál es la normalidad de una solución de $KMnO_4$, si cada ml oxidará 0.008377 g de iones ferrosos? (*b*) ¿Cuántos g de Mn contienen 10.00 ml de tal solución? (*c*) ¿Cuántos g de Mn oxidarían 10.00 ml de este $KMnO_4$ a $MnO_2$ por el método de Volhard? (*d*) ¿Cuántos ml de este $KMnO_4$ se requerirían para titular 0.1200 milimoles de formato de sodio $HCO_2Na$ de acuerdo con la ecuación $3HCO_2^- + 2MnO_4^- + H_2O \longrightarrow 2MnO_2 + 3CO_2 + 5OH^-$? (*e*) ¿A cuántos g de CaO sería equivalente cada ml del $KMnO_4$ en el método volumétrico para el calcio? (*f*) ¿A cuántos g de $As_2O_3$ sería equivalente cada ml del $KMnO_4$ en la titulación del arsenito a arsenato?

**12-82.** Encuentre, a partir de los siguientes datos, el porcentaje de $Pb_3O_4$ en una muestra de plomo rojo, que también contiene PbO. Una muestra del pigmento que pesa

2.500 g se trata con 50.00 ml de solución de tetraoxalato de potasio, que es 0.1500 $N$ como ácido, y el exceso de la última requiere 30.00 ml de $KMnO_4$, del cual cada ml oxidará 0.005585 g de hierro ferroso.

**12-83.** Una muestra de acero que pesa 2.50 g se analiza para determinar Mn por el método del clorato. Si se utilizaron 25 ml de una pipeta de $FeSO_4$ 0.110 $N$ para disolver el precipitado de $MnO_2$ y se requirieron 18.4 ml de $KMnO_4$ 0.125 $N$ para titular el exceso de iones ferrosos, ¿qué volumen del $KMnO_4$ se hubiese requerido si el mismo peso de muestra se hubiese analizado (*a*) por el método del bismutato (usando 25 ml de la pipeta del $FeSO_4$ mencionado), (*b*) por el método de Volhard en una porción $\frac{1}{2}$ alícuota de la solución preparada? (*c*) ¿Cuál es el porcentaje de Mn en el acero?

**12-84.** Un óxido de Mn, que pesa 0.4580 g, se trata con $H_2SO_4$ diluido y con 50.00 ml de solución de $FeSO_4$ 0.1000 $N$. Después de la reducción del Mn a la forma dipositiva, el exceso ferroso reacciona con 30.00 ml de $KMnO_4$ 0.0333 $N$. ¿Cuál de los óxidos comunes del Mn es la muestra?

## 12-7 Proceso yodimétrico

La reacción fundamental en este proceso es aquella entre el yodo y el tiosulfato de sodio, con almidón (o a veces cloroformo) como indicador

$$I_2 + 2S_2O_3^{=} \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{=}$$

Las titulaciones por este proceso pueden dividirse en dos grupos: las titulaciones directas con yodo estándar y aquellas que requieren tiosulfato de sodio estándar.

Las soluciones de yodo se preparan disolviendo cristales de yodo junto con yoduro de potasio en agua.[1] Una solución normal contiene $I_2/2 = 126.9$ g de yodo por litro. Las soluciones estándares se usan para titular directamente ciertos agentes reductores, de los cuales son típicos los siguientes:

| *Sustancia* | *Oxidada a* |
|---|---|
| $H_2S$ | S |
| $SO_3^{=}$ | $SO_4^{=}$ |
| $S_2O_3^{=}$ | $S_4O_6^{=}$ |
| $AsO_3^{3-}$ | $AsO_4^{3-}$ |
| $SbO_3^{3-}$ | $SbO_4^{3-}$ |

Las soluciones de tiosulfato de sodio se preparan disolviendo cristales de sal en agua. Una solución normal contiene $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O/1 = 248.2$ g de la sal hidratada por litro (véase la sección 12-2). Las soluciones estándares de tiosulfato pueden usarse para titular casi cualquier sustancia oxidante. La titulación

[1] En una solución que contiene exceso de iones yoduro, el yodo existe esencialmente como iones de triyoduro ($I_3^-$ o $I_2 \cdot I^-$). Sin embargo, para simplificar las ecuaciones y para el propósito de realizar los cálculos, puede considerarse que el yodo existe en la forma molecular simple de $I_2$.

se hace, sin embargo, añadiendo a la solución de la sustancia oxidante un gran exceso de yoduro de potasio (medido aproximadamente). La sustancia oxidante se reduce, liberando *una cantidad equivalente* de yodo y el yodo liberado se titula con tiosulfato. Los agentes oxidantes típicos que se determinan de esta manera son:

| *Sustancia* | *Ecuación* |
|---|---|
| $Cr_2O_7^{=}$ | $Cr_2O_7^{=} + 6I^- + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$ |
| $MnO_4^-$ | $2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{++} + 5I_2 + 8H_2O$ |
| $BrO_3^-$ | $BrO_3^- + 6I^- + 6H^+ \longrightarrow Br^- + 3I_2 + 3H_2O$ |
| $Cu^{++}$ | $2Cu^{++} + 4I^- \longrightarrow 2CuI + I_2$ |
| $Cl_2$ | $Cl_2 + 2I^- \longrightarrow 2Cl^- + I_2$ |
| $H_2O_2$ | $H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \longrightarrow I_2 + 2H_2O$ |

Puesto que un agente oxidante libera su propio equivalente de yodo, el volumen de tiosulfato que se requiere para el yodo liberado en cualquier caso dado es el mismo que el que se requeriría si el tiosulfato se usara directamente y redujera la sustancia a la forma indicada. Por tanto, en los cálculos el peso equivalente de la sustancia titulada puede encontrarse de la manera usual dividiendo el peso formular de la sustancia entre el cambio total en número de oxidación.

En titulaciones en solución ácida, una solución estándar de yodato de potasio con un exceso de yoduro de potasio es un sustituto conveniente para el yodo estándar. Es una solución estable, incolora, pero cuando se pone en contacto con ácido, los dos ingredientes interaccionan inmediatamente y liberan yodo libre ($IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + 2H_2O$). En la titulación de una sustancia en solución ácida, esta solución estándar se comporta como una solución estándar de yodo. Se usa, por ejemplo, para determinar el azufre en el acero. Puesto que la molécula de yodato tiene el equivalente oxidante de 6 átomos de yodo, una solución $\frac{1}{10}$ *N* contiene $KIO_3/60 = 3.567$ g de $KIO_3$ por litro y puede prepararse disolviendo esta cantidad de los cristales puros, junto con un exceso de yoduro de potasio, en agua y disolviendo exactamente a un litro.

**Ejemplo 1** Se agrega un exceso de yoduro de potasio a una solución de dicromato de potasio y el yodo liberado se trata con 48.80 ml de solución de tiosulfato de sodio 0.1000 *N*. ¿Cuántos g de $K_2Cr_2O_7$ contenía la solución de dicromato?

*Solución* El dicromato de potasio libera una cantidad equivalente de yodo de un yoduro (o sea, 6 átomos g = 6 eq. g de yodo por mol de dicromato):

$$Cr_2O_7^{=} + 6I^- + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$

y el yodo liberado se titula con tiosulfato

$$2S_2O_3^{=} + I_2 \longrightarrow S_4O_6^{=} + 2I^-$$

El volumen de la solución de titulación es el mismo que el que hubiese sido si la solución original se hubiese titulado directamente a los productos indicados.

$$\text{Gramos de } K_2Cr_2O_7 = 48.80 \times 0.1000 \times \frac{K_2Cr_2O_7}{6\,000} = 0.2393 \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 2** El azufre de 4.00 g de acero se desprende como $H_2S$ y se titula con 1.60 ml de solución de yodo 0.05000 *N*. ¿Cuál es el porcentaje de azufre en el acero? ¿Cuál es el valor de 1.000 ml del yodo en función de gramos de $As_2O_3$? ¿Cuántos ml del yodo serán reducidos por 40.00 ml de solución de $Na_2S_2O_3$ de la cual 1.000 ml ≈ 0.006354 g Cu? ¿Qué volumen de solución de yodato yoduro que contenga 10.0 milimoles de $KIO_3$ y 50.0 g de KI por litro se requerirían para titular el $H_2S$ proveniente de 5.00 g del acero mencionado? Las ecuaciones son las siguientes:

$$\begin{aligned}
H_2S + I_2 &\longrightarrow S + 2I^- + 2H^+ \\
AsO_3^{3-} + 2HCO_3^- + I_2 &\longrightarrow AsO_4^{3-} + 2I^- + 2CO_2 + H_2O \\
2Cu^{++} + 4I^- &\longrightarrow 2CuI + I_2 \\
IO_3^- + 6I^- + 6H^+ &\longrightarrow 3I_2 + I^- + 3H_2O
\end{aligned}$$

*Solución*

$$\frac{1.60 \times 0.05000 \times \frac{S}{2\,000}}{4.00} \times 100 = 0.0320\%\ S \qquad \textit{Resp.}$$

$$1.000 \times 0.05000 \times \frac{As_2O_3}{4\,000} = 0.002473\ g\ As_2O_3 \qquad \textit{Resp.}$$

La adición de KI a una solución de Cu(II) originará la reducción a Cu(I) y la liberación de una cantidad de yodo equivalente al cobre presente. Este yodo puede titularse con tiosulfato y la normalidad del último puede encontrarse a partir de la cantidad de cobre presentado. En el caso citado:

$$\text{Normalidad de la solución de } Na_2S_2O_3 = \frac{0.006354}{1.000 \times Cu/1\,000} = 0.1000$$

$$\text{Vol. of } 0.0500\ N\ I_2 = 40.00 \times \frac{0.1000}{0.05000} = 80.00\ \text{ml} \qquad \textit{Resp.}$$

$$10.0 \text{ milimoles de } KIO_3 = 60.0 \text{ m.eq.}$$

$$\text{Normalidad del } KIO_3 = 0.0600$$

$$\frac{x \times 0.0600 \times S/2{,}000}{5.00} \times 100 = 0.0320$$

$$x = 1.67\ \text{ml} \qquad \textit{Resp.}$$

La reacción $AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O \rightleftharpoons AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+$ es reversible, ya que el yodo oxida al arsénico(III) en solución neutra, mientras que el yodo reduce al arsénico(V) en presencia de ácido liberando yodo libre. Estas reacciones pueden utilizarse para determinar las dos formas del arsénico cuando están presentes en la misma solución.

**Ejemplo 3** Un polvo consta de $Na_2HAsO_3$ + $As_2O_5$ + material inerte. Una muestra que pesa 0.2500 g se disuelve y se titula con yodo estándar en una solución que se mantiene casi neutra mediante exceso de $NaHCO_3$ disuelto ($AsO_3^{3-} + I_2 + 2HCO_3^- \longrightarrow AsO_4^{3-} + 2I^- + 2CO_2 + H_2O$). La titulación requiere 15.80 ml de $I_2$ 0.1030 *N*. Se agrega HCl y exceso de KI ($AsO_4^{3-} + 2I^- + 8H^+ \longrightarrow As^{3+} + I_2 + 4H_2O$), y el yodo liberado requiere 20.70 ml de $Na_2S_2O_3$ 0.1300 *N*. Calcule los porcentajes de $Na_2HAsO_3$ y $As_2O_5$ en la muestra.

*Solución*

$$15.80 \times 0.1030 = 1.627 \text{ meq. As(III)}$$

$$20.70 \times 0.1300 = 2.691 \text{ meq. total As}$$

$$2.691 - 1.627 = 1.064 \text{ meq. As(V)}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{1.627 \times \frac{Na_2HAsO_3}{2\,000}}{0.2500} \times 100 &= 55.29\%\ Na_2HAsO_3 \\ \frac{1.064 \times \frac{As_2O_5}{4\,000}}{0.2500} \times 100 &= 24.45\%\ As_2O_5 \end{aligned}\right\} \textit{Resp.}$$

## PROBLEMAS

***12-85.** Una solución contiene 15.76 g de $I_2$ por litro. ¿Cuál es el valor de cada ml como agente oxidante en función de g de (*a*) $SO_2$, (*b*) $H_2SO_3$, (*c*) $Na_2S_2O_3$, (*d*) As?

***12-86.** (*a*) ¿Cuál es el valor de 1.000 ml de solución de tiosulfato 0.04000 *N* en función de g de Cu? (*b*) ¿Cuál es la normalidad de una solución de tiosulfato, si se requieren 25.00 ml para titular el $I_2$ liberado del KI por 0.01563 g de $Cu^{++}$?

***12-87.** Si 1.000 ml de cierta solución de $KMnO_4$ liberara 0.01750 g de $I_2$, de un exceso de KI en presencia de ácido, ¿qué peso de pirolusita con 89.21% de $MnO_2$ y 10.79% de materia inerte oxidará el mismo peso de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ que puede oxidarse por 37.12 ml del $KMnO_4$?

***12-88.** ¿Cuál es el valor de 1.000 ml de una solución de $I_2$ en función de g de $As_2O_3$, si cada ml oxida 0.03000 g de $Na_2S_2O_3$ anhidro?

***12-89.** De los siguientes datos, encuentre (*a*) la normalidad y molaridad de la solución de tiosulfato y (*b*) el valor de 1.000 ml en función de $KH(IO_3)_2$: 1.000 ml $K_2Cr_2O_7 \simeq$ 0.005585 g Fe; 20.00 ml del dicromato libera suficiente $I_2$ del KI como para que se requieran 32.46 ml de solución de $Na_2S_2O_3$ para su reducción.

***12-90.** Si se requieren 35.90 ml de una solución de tiosulfato para titular el $I_2$ liberado de un exceso de KI por 40.00 ml de $KMnO_4$ (1.000 ml $\simeq$ 0.007149 g $Fe_2O_3$), ¿cuál es el valor de cada ml de la solución de tiosulfato en función de g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$?

***12-91.** Si prepara una solución de $Na_2S_2O_3$ y se requieren 48.00 ml para titular el $I_2$ liberado de un exceso de KI por 0.3000 g de $KIO_3$: (*a*) ¿Cuáles son la normalidad del tiosulfato

y su valor en función de g de $I_2$? (*b*) Al reposar, el 1.00% del tiosulfato se descompone de acuerdo con la ecuación $S_2O_3^{=} \longrightarrow SO_3^{=} + S$. ¿Cuál es ahora la normalidad de la solución como agente reductor yodimétrico, suponiendo oxidación de sulfito a sulfato por el $I_2$?

*12-92. Un acero que pesa 5.00 g se trata con HCl. Se desprende $H_2S$ y finalmente se titula con una solución que contiene 0.0100 moles de $KIO_3$ y 80 g de KI por litro. Si se requieren 3.00 ml, ¿cuál es el porcentaje de S en el acero?

*12-93. Si se requieren 20.00 ml de tiosulfato (1.000 ml ≃ 0.03750 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) para cierto peso de pirolusita por el método yodimétrico de Bunsen, ¿qué peso de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ debe agregarse a una muestra similar como para que requiera 20.00 ml de $KMnO_4$ 0.1000 *N* por el método indirecto comúnmente usado? En el método de Bunsen, el $MnO_2$ se reduce con HCl, el $Cl_2$ liberado de este último se pasa por una solución de KI y el $I_2$ liberado se titula con tiosulfato.

*12-94. (*a*) Titulando con $I_2$ 0.05000 *N*, ¿qué peso de mineral de estibnita debe tomarse para que el porcentaje de $Sb_2S_3$ en la muestra sea $1\frac{1}{2}$ veces la lectura de la bureta? ($SbO_3^{3-} + I_2 + 2HCO_3^- \longrightarrow SbO_4^{3-} + 2I^- + 2CO_2 + H_2O$.) (*b*) ¿A cuántos milimoles de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ equivale cada litro del $I_2$ mencionado?

*12-95. Una muestra que consiste de una mezcla de $Na_2SO_3$ y materia inerte pesa 1.468 g y se agrega a 100.0 ml de $I_2$ 0.1000 *N*. El exceso de $I_2$ se titula con 42.40 ml de solución de tiosulfato, de la cual 1.000 ml equivale al $I_2$ liberado por un agente oxidante, de 0.01574 g de KI. Calcule el porcentaje de $Na_2SO_3$ en la muestra.

de un exceso de KI por 40.00 ml de $KMnO_4$ (1 000 ml 0.007149 g $Fe_2O_3$), ¿cuál es el Sb(III) con una solución de $I_2$, de la cual había encontrado previamente que 1.000 ml equivalía a 0.02500 milimoles de $As_2O_3$. Sin embargo, después de la estandarización, la normalidad de la solución cambia, debido a la volatilización del $I_2$ y el estudiante encuentra 70.25% de Sb. (*a*) ¿Cuál es el porcentaje de error y la normalidad actual de la solución de $I_2$ y (*b*) ¿qué volumen de $I_2$ 0.2000 *N* debe agregarse a un litro de la solución para llevarla nuevamente a su concentración original?

*12-97. Una muestra de KI impuro, que pesa 0.3100 g, se disuelve y se trata con 1.000 milimol de $K_2CrO_4$ y 20 ml de $H_2SO_4$ 6 *N*. Después la solución se hierve para eliminar el $I_2$ formado por la reacción. La solución que contiene el exceso de cromato se enfría y se trata con exceso de KI y el $I_2$ liberado se titula con $Na_2S_2O_3$ 0.1000 *N*. Si se requieren 12.00 ml, ¿cuál es el porcentaje de pureza de la muestra original de KI?

*12-98. Se hace una solución madre disolviendo 50.0 milimoles de $KIO_3$ y 100 g de KI en $H_2O$ y disolviendo a 10.0 litros. Un acero estándar, que pesa 5.00 g y contiene 0.0530% de S, se trata con HCl. El S se libera como $H_2S$, el cual finalmente se titula en presencia de ácido con la solución madre mencionada. (*a*) ¿Qué volumen se requiere? (*b*) ¿Cuál es la normalidad oxidante de la solución de yodato? (*c*) ¿Cuántos g de KI en exceso de la cantidad teórica requerida para formar iones de triyoduro, $I_3^-$, con el $KIO_3$ en presencia de ácido se usaron para preparar la solución madre?

*12-99. La adición de peryodato de potasio a una solución de una sal mercúrica precipita peryodato mercúrico, $Hg_5(IO_6)_2$. Este precipitado puede disolverse en una mezcla de KI y HCl. Así se libera el $I_2$, que puede titularse con tiosulfato. Balancee la siguiente ecuación, que representa la reacción y, a partir de ella, calcule el valor de cada ml del tiosulfato (del cual 1.00 ml ≃ 0.0500 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) en términos de g de Hg:

$$Hg_5(IO_6)_2 + I^- + H^+ \longrightarrow HgI_4^{=} + I_2 + H_2O$$

*12-100. El Cu, en una muestra de 0.2500 g de mineral, se trata en solución ácida con exceso de KI y el $I_2$ liberado se titula con 16.50 ml de $Na_2S_2O_3$ (1.000 ml ≈ 0.003619 g $KBrO_3$). ¿Cuál es la pureza del mineral expresada en función de porcentaje de $Cu_2S$?

*12-101. Si el $AsCl_3$ de 50 g de aleación de Cu se destila, se absorbe en álcali diluido y finalmente se titula con 20.0 ml de solución de $I_2$, que es 0.0100 *M* en iones $I_3^-$, ¿cuál es el porcentaje de As en la aleación?

*12-102. Una mezcla de $As_2O_3$, $As_2O_5$ y material inerte requiere 20.10 ml de $I_2$ 0.05000 *N* cuando se titula en solución neutral. La solución resultante se acidifica y se agrega un exceso de KI. El $I_2$ liberado requiere 29.92 ml de $Na_2S_2O_3$ 0.1500 *N*. Calcule la suma de los pesos de $As_2O_3$ y $As_2O_5$ en la muestra.

*12-103. Una mezcla sólida contiene sólo $KMnO_4$ y $K_2CrO_4$. Una muestra que pesa 0.2400 g, cuando se trata en solución ácida con KI, libera suficiente $I_2$ para reaccionar con 60.00 ml de tiosulfato 0.1000 *N*. Encuentre los porcentajes de Cr y de Mn en la mezcla.

*12-104. Una muestra de pirolusita se trata con HCl, el $Cl_2$ liberado se pasa por una solución de KI y el $I_2$ resultante liberado se titula con una solución de tiosulfato, que contiene 49.64 g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ por litro. Si se requieren 38.70 ml, ¿qué volumen de $KMnO_4$ 0.2500 *N* se requeriría en una determinación indirecta, en la cual una muestra similar se reduce con 0.9000 g de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ y el exceso de ácido oxálico se titula con el permanganato?

*12-105. El yodato libera $I_2$ a partir de un exceso de yoduro sólo en presencia de ácido ($IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O$). El biyodato de potasio ($KIO_3 \cdot HIO_3$) se ioniza en solución acuosa para dar $2IO_3^- + K^+ + H^+$. Una muestra $KIO_3 \cdot HIO_3$ puro se disuelve en agua, se trata con exceso de KI y el $I_2$ liberado se titula con $Na_2S_2O_3$, para lo cual se requieren *A* ml. La solución se trata ahora con un exceso de $H_2SO_4$. En función de *A*, ¿cuántos ml más del $Na_2S_2O_3$ se requerirían para titular el $I_2$ adicional que se libera?

*12-106. El "bismutato de sodio" es un poderoso agente oxidante, pero, como normalmente es de composición variable, su capacidad oxidante se expresa mejor en función de la cantidad equivalente de oxígeno (oxígeno "disponible" o "activo"). Una muestra de medio gramo de grado técnico de bismutato de sodio, cuando se trata con HCl y un exceso de KI, libera suficiente $I_2$ como para requerir 29.42 ml de $Na_2S_2O_3$ 0.1022 *N* para su reducción. (*a*) Calcule el porcentaje de oxígeno disponible en el material y también (*b*) exprese la capacidad oxidante en términos del porcentaje de $NaBiO_3$.

*12-107. Calcule el porcentaje de Cr en una muestra de mineral de cromito, a partir de los siguientes datos: Peso de la muestra = 0.4000 g. Solución de $FeSO_4$ agregada = 3 pipetas (aproximadamente 75 ml). La retitulación requiere 21.45 ml de $K_2Cr_2O_7$. Una pipeta de $FeSO_4$ ≈ 28.93 ml de $K_2Cr_2O_7$. La normalidad del dicromato se establece del hecho de que se requieren 48.54 ml de solución de $Na_2S_2O_3$ 0.1262 *M* para titular el $I_2$ liberado del exceso de KI en presencia de ácido mediante la acción de 46.04 ml del dicromato.

*12-108. El peroxisulfato de amonio, $(NH_4)_2S_2O_8$, se usa en Química Analítica como agente oxidante. Una muestra del polvo, que contiene sólo impurezas inertes, pesa 0.3000 g. Se disuelve en agua, se acidifica y se trata con exceso de KI. El $I_2$ liberado requiere 24.42 ml de $Na_2S_2O_3$ 0.1023 *M* para su titulación. (*a*) Calcule el porcentaje de pu-

reza de la muestra. (*b*) Los peroxisulfatos en solución acuosa en caliente se descomponen lentamente (en sulfato y $O_2$). Si la muestra mencionada se descompusiese de esta forma, ¿cuál sería el número de miliequivalentes de pérdidas o ganancia en acidez?

*12-109. "El polvo blanqueador" es de composición variable, pero, cuando se trata con agua, se comporta como una mezcla de $Ca(OCl)_2$ y $CaCl_2$; el $Ca(OCl)_2$ es un poderoso oxidante y agente blanqueador. Su capacidad oxidante se expresa a menudo en términos de "cloro disponible" (o sea, reactivo).

Una muestra que pesa 2.500 g se trata con agua y se lleva a un volumen de 500 ml. Una pipeta de 25 ml de la mezcla se acidifica, se trata con exceso de KI y el $I_2$ liberado se titula con $Na_2S_2O_3$ del cual 26.10 ml son equivalentes en las reacciones redox convencionales, a 25.00 ml de $KMnO_4$ 0.02100 *M*. ¿Cuál es el porcentaje de "cloro disponible" en la muestra, si se utilizaron 13.40 ml en la titulación?

12-110. Si una muestra contiene 98.00% de la capacidad blanqueadora del problema 12-109 y 2.00% de $KClO_3$ puro, ¿qué volumen de tiosulfato de la concentración se hubiese requerido para la titulación?

12-111. ¿Qué peso de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ reducirá en presencia de ácido el peso de pirolusita (con una capacidad oxidante equivalente a un 92.50% de $MnO_2$) que oxidará la misma cantidad de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ que 35.00 ml de solución de $KMnO_4$, de la cual 1.000 ml liberará 0.01750 g de $I_2$ a partir de KI + ácido?

12-112. Si 1.000 ml de solución de tiosulfato equivale a 0.005642 g de Cu y también a 1.500 ml de cierta solución de $I_2$, encuentre el valor de 1.00 ml de la solución de $I_2$ en función de g de (*a*) Sb, (*b*) As, (*c*) $As_2S_3$, (*d*) $Sb_2O_3$.

12-113. Calcule el porcentaje de Fe en una muestra de $FeCl_3$ crudo, a partir de los siguientes datos: Muestra = 1.000 g; su solución ácida libera en exceso de KI tal cantidad de $I_2$, que requiere 7.85 ml de una solución de $I_2$ para retitular después de añadir una pipeta de 50 ml de solución de tiosulfato. 45.00 ml de la solución de $I_2$ ≈ 45.95 ml de tiosulfato, 45.00 ml de solución de arsenito ≈ 45.20 de $I_2$; 1.000 ml de solución de arsenito contiene 0.00516 g de $As_2O_3$.

12-114. (*a*) ¿Qué peso de mineral de Cu debe tomarse para un análisis, de manera que, cuando el Cu se determina por el método yodimétrico normal usando $Na_2S_2O_3$ 0.05000 *N*, la lectura de la bureta sea de $\frac{2}{3}$ del porcentaje de CuS en el mineral? (*b*) ¿Cuál es la molaridad de la solución de tiosulfato? (*c*) ¿Qué volumen de $KMnO_4$ (1.000 ml ≈ 0.0005493 g de Mn por el método de Volhard) reaccionará con un exceso de KI en presencia de ácido para liberar tal cantidad de $I_2$ para que requiera 20.00 ml del tiosulfato para su reducción?

12-115. Un análisis cualitativo del producto de corrosión de una fundición de bronce mostró la presencia sólo de Cu, $H_2O$ y $CO_2$. Una muestra que pesa 0.0539 g se disuelve en ácido y el $Cu^{++}$ se determina yodimétricamente. Se requiere un volumen de 9.75 ml de $Na_2C_2O_3$ 0.0500 *N*. Suponiendo que el producto de corrosión sea un carbonato cúprico básico, dé su fórmula probable.

12-116. Una solución de hidroxilamina se trata con un exceso de *A* ml de $Fe_2(SO_4)_3$ [$2NH_2OH + 2Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 4FeSO_4 + 2H_2SO_4 + N_2O + H_2O$]. El $Fe^{++}$ en la solución resultante se titula con $KMnO_4$ *B N*, para lo cual se requieren *C* ml.

Otra solución de hidroxilamina se trata con HCl y un exceso de $D$ milimoles de $KBrO_3$ ($NH_2OH + HBrO_3 \longrightarrow HNO_3 + HBr + H_2O$). La adición de KI y ácido al exceso de bromato libera suficiente $I_2$ para requerir $E$ ml de $Na_2S_2O_3$ $F$ $N$ para su titulación.

En función de las literales adecuadas, ¿cuántos g de $NH_2OH$ deben estar presentes en cada caso?

**12-117.** ¿Qué peso de pirolusita que contiene 75.0% de $MnO_2$ oxidará la misma cantidad de ácido oxálico que 35.0 ml de una solución de $KMnO_4$ de la cual 1.00 ml liberará 0.0175 g de $I_2$ de un exceso de KI?

**12-118.** Cuando una suspensión acuosa de cierto peso de $Mn_3O_4$ puro se trata con 0.5500 g de $Na_2C_2O_4$ y 10 ml de $H_2SO_4$ 6 $N$, la muestra se disuelve y la solución resultante requiere 30.80 ml de $KMnO_4$ (1.000 ml $\simeq$ 0.01050 g $Fe_2O_3$). (*a*) Si el mismo peso de muestra se trata en un matraz de destilación con HCl concentrado y el $Cl_2$ desprendido se pasa por una solución de KI, ¿cuántos ml de $Na_2S_2O_3$ (1.000 ml $\simeq$ 0.01000 g $KBrO_3$) se requieren para titular el $I_2$ liberado? (*b*) ¿Cuántos g de Mn elemental total están presentes en el peso de $Mn_3O_4$ tomado?

**12-119.** Si 50.00 ml de una solución de $I_2$ son equivalentes en capacidad oxidante a 49.97 ml de una solución de $K2_2Cr_2O_7$, de la cual 1.000 ml liberará 0.004263 g de $I_2$ de un exceso de KI, calcule la normalidad de cada solución como agente oxidante.

**12-120.** 0.3321 g de $K_2Cr_2O_7$ se hierven en un exceso de HCl concentrado y el $Cl_2$ desprendido se pasa por una solución de KI. El $I_2$ liberado requiere 68.21 ml de tiosulfato. ¿Cuáles son la normalidad y la molaridad de tiosulfato?

**12-121.** ¿Cuál debe ser la normalidad de una solución de $I_2$, tal que si se toma una muestra de 0.5000 g de estibnita para análisis, el número de ml del $I_2$ que se requiere para oxidar el Sb(III) hasta Sb(V) represente directamente el porcentaje de Sb?

**12-122.** Un polvo consiste en una mezcla de $Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$, $Na_2HAsO_3$ y material inerte. Se disuelve y en solución neutra requiere 15.60 ml de $I_2$ 0.08100 $N$ para su titulación. La solución resultante se acidifica y se agrega un exceso de KI. El $I_2$ liberado requiere 18.58 ml de $Na_2S_2O_3$ 0.1200 $M$ para su reducción. Calcule la cantidad de As(V) y de As(III) en términos de g de $Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$ y g de $As_2O_3$ combinado, respectivamente.

**12-123.** Si la cantidad de Cu en un mineral de carbonato se expresa en términos del porcentaje de $Cu_2(OH)_2CO_3$ es de 53.05 y si finalmente se requieren 25.72 ml de solución de $Na_2S_2O_3$ para titular el $I_2$ liberado de un exceso de KI por el $Cu^{++}$ de una muestra de 0.5000 g, ¿cuál es el valor de cada ml del tiosulfato en términos de g de (*a*) $KBrO_3$, (*b*) $KH(IO_3)_2$?

**12-124.** El S de una muestra de 5.00 g de acero se desprende como $H_2S$ y finalmente se titula en presencia de ácido con solución estándar de $I_2$. (1.00 ml $\simeq$ 0.004945 g $As_2O_3$), de la cual se requieren 1.90 ml. (*a*) ¿Cuál es el porcentaje de S en el acero? (*b*) Si se hubiese sustituido una solución estándar de $KIO_3$ + KI por el $I_2$ y se hubiese requerido un volumen idéntico al mencionado, ¿cuántos g de $KIO_3$ hubiesen estado presentes en cada ml de la solución? (*c*) Podría estandarizarse la solución de yodato contra $As_2O_3$ puro como lo fue la solución de $I_2$? Explique su respuesta.

**12-125.** Una solución que contiene $NaHSO_3$ se titula con NaOH estándar (1.000 ml $\simeq$ 0.04084 g de ftalato ácido de potasio) hasta la formación de un color rosa con fenolftaleína. Se requieren 7.80 ml. La solución resultante se titula después con $I_2$ [1.000

ml $\simeq$ 1.000 ml $Na_2S_2O_3 \simeq$ 0.01000 millimole $KH(IO_3)_2$] con almidón como indicador. ¿Cuántos ml se requirieron?

## 12-8 Proceso del yodato

El yodato de potasio en presencia de ácido diluido es un agente oxidante relativamente fuerte. Su comportamiento se indica por la reacción de semicelda

$$IO_3^- + 6H^+ + 5e = \tfrac{1}{2}I_2 + 3H_2O \qquad E^0 = +1.20 \text{ volts}$$

Si la titulación de una sustancia oxidable se realiza con yodato de potasio en una solución mayor que 4 $N$ en HCl, tiene lugar una reacción secundaria en la cual el yodo liberado es afectado posteriormente por el yodato para formar cloruro de yodo:

$$2I_2 + IO_3^- + 6H^+ + 10Cl^- \longrightarrow 5ICl_2^- + 3H_2O$$

El cloroformo (o tetracloruro de carbono) sirve como indicador. El yodo libre se disuelve en el cloroformo para dar un color púrpura y el cloruro de yodo se disuelve para dar un color amarillo. La solución que se está titulando se agita vigorosamente con cloroformo. El color violeta que se forma después se torna amarillo y este cambio se toma como el punto final.

Los siguientes agentes reductores pueden determinarse satisfactoriamente por el proceso del yodato y la reacción neta en cada caso se indica por la ecuación que los acompaña:

| | |
|---|---|
| Yodo: | $2I^- + IO_3^- + 6H^+ + 6Cl^- \longrightarrow 3ICl_2^- + 3H_2O$ |
| Yodo: | $2I_2 + IO_3^- + 6H^+ + 10Cl^- \longrightarrow 5ICl_2^- + 3H_2O$ |
| Arsénico: | $2As^{3+} + IO_3^- + 5H_2O + 2Cl^- \longrightarrow ICl_2^- + 2H_3AsO_4 + 4H^+$ |
| Antimonio: | $2Sb^{3+} + IO_3^- + 5H_2O + 2Cl^- \longrightarrow ICl_2^- + 2H_3SbO_4 + 4H^+$ |
| Cobre: | $2Cu^{++} + H_2SO_3 + 2CNS^- + H_2O \longrightarrow 2\underline{CuCNS} + SO_4^= + 4H^+$ |
| | $4\underline{CuCNS} + 7IO_3^- + 14H^+ + 14Cl^- \longrightarrow 4Cu^{++} + 7ICl_2^- + 4HCN + 4SO_4^= + 5H_2O$ |
| Mercurio: | $Hg_2^{++} + 2Cl^- \longrightarrow \underline{Hg_2Cl_2}$ |
| | $2\underline{Hg_2Cl_2} + IO_3^- + 6H^+ + 6Cl^- \longrightarrow 4HgCl_2 + ICl_2^- + 3H_2O$ |
| Estaño: | $2Sn^{++} + IO_3^- + 6H^+ + 14Cl^- \longrightarrow 2SnCl_6^= + ICl_2^- + 3H_2O$ |

**Ejemplo 1** Una solución de $KIO_3$ es 0.100 $N$, como se usa en los procesos yodimétricos normales (véase la sección 12-7). ¿Cuántos g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ deben estar presentes en una solución, de tal forma que se requieran 10.0 ml de este $KIO_3$ en una titulación directa hasta la desaparición del color violeta en el $CHCl_3$?

*Solución* En los procesos yodimétricos $KIO_3 \simeq 3I_2 \simeq 6$ equivalentes hidrógeno. Puesto que 4 Cu $\simeq$ 7$KIO_3$, 4Cu $\simeq$ 42 equivalentes hidrógeno.

$$10.0 \times 0.100 \times \frac{4CuSO_4 \cdot 5H_2O}{42{,}000} = 0.0238 \text{ g} \qquad \textit{Resp.}$$

## 12-9 Proceso del bromato

El bromato de potasio, como el yodato de potasio, es un fuerte agente oxidante en presencia de ácido. En una titulación de un agente reductor en solución de HCl relativamente concentrada, con bromato de potasio, el bromato se reduce a bromuro y la siguiente gota de bromato trae como resultado la formación de bromo libre:

$$5Br^- + BrO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

Cualquiera de una serie de colorantes orgánicos (por ejemplo, el rojo de metilo) sirve como indicador, ya que el bromo liberado oxida el colorante a un producto incoloro. La sustancia oxidable se titula con una solución estándar de bromato de potasio hasta la desaparición del color del colorante indicador.

El arsénico y el antimonio se encuentran entre los constituyentes que pueden determinarse satisfactoriamente por el proceso del bromato. La reacción neta en cada caso es:

$$3As^{3+} + BrO_3^- + 9H_2O \longrightarrow 3H_3AsO_4 + Br^- + 9H^+$$
$$3Sb^{3+} + BrO_3^- + 9H_2O \longrightarrow 3H_3SbO_4 + Br^- + 9H^+$$

Además, varios iones metálicos pueden precipitarse por la 8-hidroxiquinolina (oxina), que tiene un hidrógeno reemplazable. El precipitado puede disolverse en HCl y la oxina liberada $C_9H_6NOH$ titulada con bromato de potasio en presencia de bromuro de potasio. Como en los casos citados, puede usarse rojo de metilo o un colorante oxidable similar como indicador. La ecuación neta para la titulación es:

$$3C_9H_6NOH + 2BrO_3^- + 4Br^- + 6H^+ \longrightarrow 3C_9H_4NBr_2OH + 6H_2O$$

Los iones comúnmente determinados de esta manera incluyen $Al^{3+}$, $Mg^{++}$, $Cd^{++}$, $Co^{++}$, $Ni^{++}$, $TiO^{++}$, y $Zn^{++}$. En el caso del aluminio, por ejemplo, la fórmula del precipitado es $Al(C_9H_6NO)_3$ y, por tanto, cada átomo de aluminio equivale a dos moléculas de bromato de potasio o a 12 unidades de hidrógeno.

**Ejemplo 1** ¿Cuál es el valor de 1.00 ml de $KBrO_3$ 0.0100 *M* en función de gramos de Ti con el método en donde el titanio se precipita como titanil oxinato, $TiO(C_9H_6NO)_2$, y la oxina en el precipitado se titula con el bromato de la manera normal?

*Solución* El $KBrO_3$ 0.0100 *M* es 0.0600 *N* (véase la sección 12-7). Cada Ti equivale a 2 oxinas, que en la titulación del bromato son equivalentes a $\frac{4}{3}$ $KBrO_3$ o a $\frac{4}{3} \times 6 = 8$ unidades de hidrógeno.

$$1.00 \times 0.0600 \times \frac{\text{Ti}}{8{,}000} = 0.000359 \text{ g} \qquad \textit{Resp.}$$

### PROBLEMAS

*12-126. Una porción de 10.0 ml de una solución que contiene $I_2$ y KI requiere 0.83 ml de $Na_2S_2O_3$ 0.120 *N* para titular hasta el punto final, con almidón como indicador. Otra

porción de 10.0 ml, después de acidificación con HCl concentrado, requiere 10.50 ml de $KIO_3$ 0.0100 *M* para titular hasta el punto final con indicador de cloroformo. ¿Cuántos g de $I_2$ y de KI se encuentran en la porción de 10.0 ml?

***12-127.** Una pipeta de 25.0 ml de solución de $H_2O_2$ se diluye hasta tener 250 ml y 25.0 ml de la solución resultante se trata en solución alcalina con 50.0 ml de una solución de $Na_3AsO_3$, que es 0.100 *N* como agente reductor. El $H_2O_2$ se reduce a $H_2O$; El As(III) se oxida a As(V). El As(III) remanente se determina acidificando la solución con HCl concentrado y titulando con $KIO_3$ hasta el punto final con indicador de $CHCl_3$. El $KIO_3$ es 0.150 *N* cuando se usa como estándar yodimétrico ordinario y se requieren 20.0 ml en la titulación. Calcule el número de g de $H_2O_2$ puro contenido en la solución original.

***12-128.** ¿Cuál es el peso miliequivalente del Mg en la determinación de ese elemento por precipitación con 8 hidroxiquinolina y titulando la oxina liberada del precipitado con HCl con $KBrO_3$ + KBr estándar?

***12-129.** Si un precipitado de $Hg_2Cl_2$ requiere un volumen de $KIO_3$ (0.100 *N* como estándar yodimétrico ordinario para tiosulfato) para su titulación en solución de HCl 4 *N* ($CHCl_3$ como indicador), que es igual que el volumen de solución de $Na_2S_2O_3$ 0.1200 *M*, que se requiere para titular el $I_2$ liberado de 0.1392 g de $KBrO_3$ por exceso de KI en presencia de ácido diluido, ¿qué peso de Hg está presente en el $Hg_2Cl_2$ titulado?

***12-130.** Cuando se tratan 10.0 ml de cierta solución de $KIO_3$ en presencia de ácido diluido con exceso de KI, se encuentra que la cantidad de $I_2$ liberada es la misma que la contenida en 10.0 ml de cierta solución estándar de $I_2$. Si un peso dado de Sb(III) se titula en solución neutra con el $I_2$ estándar y el mismo peso de Sb(III) se titula en una solución 4 *N* en HCl con la solución estándar de $KIO_3$ ($CHCl_3$ como indicador), ¿cuál es la relación de los dos volúmenes de las soluciones de titulación usadas?

***12-131.** Reposando por largo tiempo una solución de KI, se decolora como resultado de la formación de pequeñas cantidades de $I_2$ libre. Si una pipeta de la solución requiere *A* ml de $Na_2S_2O_3$ *B M* en una titulación yodimétrica convencional y un volumen similar de la solución requiere *C* ml de $KIO_3$ *B M* en la titulación convencional del yodato, ¿cuál es la relación de los pesos de $I^-$ e $I_2$ en la muestra, en función de las letras adecuadas *A*, *B* y *C*?

***12-132.** El vanadio (en solución como vanadato) puede determinarse por el método del yodato, añadiendo primero una cantidad medida de yodo a la solución, la cual es moderadamente concentrada en HCl ($2VO_4^{3-} + 2I^- + 12H^+ \longrightarrow 2VO^{++} + I_2 + 6H_2O$) y después en una operación titulando tanto el $I_2$ liberado como el exceso de yodo con $KIO_3$ estándar (véanse las ecuaciones de la sección 12-8).

Si se usan 50.00 ml de KI 0.05000 *M* y 40.00 ml de $KIO_3$ 0.02500 *M* en el análisis mencionado, ¿cuántos g de V están presentes en la muestra?

**12-133.** (*a*) Escriba una ecuación balanceada para mostrar el paso inicial en la titulación de CuCNS con $KIO_3$, en la cual se libera $I_2$ libre. (*b*) Suponiendo que esta reacción se completa antes que empiece la reacción secundaria, calcule el número de ml de $KIO_3$ (0.100 *N* como se usa normalmente en los procesos yodimétricos) que se requieren para 100 mg de Cu para dar la máxima intensidad violeta al indicador de $CHCl_3$.

**12-134.** El vanadio puede determinarse añadiendo una cantidad medida de KI a una solución ácida diluida de $VO_3^-$ (para formar $VO^{++}$) y titulando el $I_2$ liberado más el exceso

de $I^-$ en presencia de HCl 4 *N* con $KIO_3$ estándar (con indicador de $CHCl_3$). (*a*) Escriba ecuaciones para todas las reacciones que intervienen y (*b*) encuentre el número de g de V elemental equivalente a cada ml de $KIO_3$ 0.100 *M*.

**12-135.** Una solución contiene $Na_3AsO_3$ y $Na_3AsO_4$ disuelto. Si 0.100 milimoles de $KBrO_3$ se requieren para oxidar el As(III) y decolorar el indicador de rojo de metilo y si el As(V) total en la solución resultante da con iones uranilo un precipitado de $UO_2NH_4AsO_4 \cdot xH_2$, que finalmente forma 0.400 milimoles de $U_3O_8$, ¿cuántos g de $Na_3AsO_4$ estaban presentes originalmente?

**12-136.** Un precipitado de $Hg_2Cl_2$ contiene 0.1000 g de Hg combinado. ¿Cuántos ml de $KIO_3$ (1.000 ml ≈ 0.1000 milimoles de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ en titulaciones yodimétricas ordinarias) se requerirían para titular una suspensión del $Hg_2Cl_2$ en una solución 4 *N* en HCl (con indicador de $CHCl_3$)?

**12-137.** Cuando 10.0 ml de cierta solución estándar de $KIO_3$ se trata en presencia de ácido diluido con exceso de KI, la cantidad de $I_2$ liberado requiere 10.0 ml de una solución estándar de tiosulfato para su reducción. Un peso dado de $Cu^{++}$ se reduce y se precipita como CuCNS y el precipitado se trata con la solución mencionada de $KIO_3$. El mismo peso de $Cu^{++}$ se trata separadamente con exceso de KI en presencia de ácido diluido y el $I_2$ liberado se titula con el tiosulfato mencionado. ¿Cuál es la relación de los dos volúmenes de la solución de titulación usada?

**12-138.** Cierta solución de KI contiene una pequeña cantidad de $I_2$ libre. Una pipeta de 25 ml se hace 4 *N* en HCl y con indicador de $CNCl_3$ requiere 15.80 ml de $KIO_3$ 0.02500 *M* para dar un cambio de color de violeta a amarillo. Otra pipeta de 25 ml con indicador de almidón requiere 1.90 ml de $Na_2S_2O_3$ 0.02000 *N* para eliminar el color azul de la solución. Calcule el número de g de KI y de $I_2$ libre en la solución.

# 13 Métodos por Precipitación (Precipitometría)

## 13-1 Pesos equivalentes en los métodos por precipitación

En los métodos por precipitación (o por "saturación") una sustancia se titula con una solución estándar de un agente precipitante. Al completarse la precipitación, el agente precipitante reacciona con un indicador y tiene lugar un cambio de color. Por ejemplo, en el *método de Volhard* para la plata, los iones de plata se titulan con una solución estándar de tiocianato de potasio ($Ag^+ + CNS^- \longrightarrow AgCNS$) y el punto final se determina por el color rojo que se forma cuando una gota adicional del tiocianato reacciona con el indicador férrico de alumbre para formar una serie de complejos del tiocianato férrico.

En forma similar los iones de plata y los iones haluro pueden titularse en solución neutra con NaCl estándar o $AgNO_3$ estándar usando ciertos *indicadores de absorción* (como la diclorofluoresefna), la cual forma compuestos coloreados sobre la superficie de las partículas del precipitado y da el cambio de color en el punto de equivalencia.

Los iones haluro también pueden titularse con nitrato de plata estándar con iones cromato como indicador (*método de Mohr*). La formación de cromato de plata rojo se toma como el punto final.

Para determinar el peso equivalente de un constituyente que se está precipitando, nuevamente 1.008 g de ion hidrógeno se toman como el estándar de referencia. El peso equivalente es el que, en la precipitación, reacciona con el equivalente de esa cantidad de ion hidrógeno. Aquí el punto de vista es el de la metátesis, y no el de la neutralización o de la oxidación y reducción. Para determinar el peso equivalente correcto sólo se requiere conocer las valencias y una simple inspección de la ecuación. En la mayoría de los casos, el peso equivalente gramo se encuentra dividiendo el peso formular entre el número neto de cargas en el constituyente que realmente intervienen en la reacción.

En la reacción entre el nitrato de plata y el cloruro de sodio ($Ag^+ + Cl^- \longrightarrow \underline{AgCl}$) los pesos equivalentes de las sustancias reac-

cionantes son $AgNO_3/1$ y NaCl/1, respectivamente. En la reacción entre el cloruro de bario y el sulfato de sodio ($Ba^{++} + SO_4^{=} \longrightarrow \underline{BaSO_4}$) el peso equivalente en cada caso es la mitad del peso molecular. El peso equivalente del fosfato disódico anhidro, como sal de sodio es $Na_2HPO_4/2 = 71.02$; y como fosfato $Na_2HPO_4/3 = 47.35$.

Las reacciones de esta clase pueden ser directas o indirectas. Esto es, la solución de titulación puede agregarse en cantidades apenas suficientes para precipitar toda la sustancia que se va a determinar o, en ciertos casos, puede agregarse un exceso del agente precipitante y este exceso titularse con un agente precipitante. Debido a la dificultad de encontrar indicadores adecuados para mostrar el momento en que las reacciones han sido completas, una gran variedad de reacciones por precipitación no pueden utilizarse satisfactoriamente como base para titulaciones cuantitativas.

El método de Volhard para la plata es directo y se ilustra en el siguiente ejemplo 1. El método de Volhard puede aplicarse también como un proceso indirecto para la determinación de cloruro, bromuro, yoduro, cianuro y tiocianato. Esto se ilustra en el ejemplo 2.

**Ejemplo 1** ¿Cuál es el porcentaje de plata en una moneda, si 0.2000 g de muestra requieren 39.60 ml de solución de tiocianato de potasio (0.4103 g de KCNS por 100 ml) para la precipitación de la plata?

$$Ag^+ + CNS^- \longrightarrow \underline{AgCNS}$$

*Solución* Un litro de solución de KCNS contiene 4.103 g de la sal. Su normalidad es

$$\frac{4.103}{KCNS/1} = \frac{4.103}{97.18} = 0.04222$$

$$\frac{39.60 \times 0.04222 \times \frac{Ag}{1\,000}}{0.2000} \times 100 = 90.18\%\ Ag \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 2** Una muestra de cloruro de estroncio impuro pesa 0.5000 g. Después de la adición de 50.00 ml de $AgNO_3$ 0.2100 *N* y la separación por filtración del precipitado de AgCl, el filtrado requiere 25.50 ml de KCNS 0.2800 *N* para titular la plata. ¿Cuál es el porcentaje de $SrCl_2$ en la muestra?

*Solución*

m.eq. de $AgNO_3$ agregado $= 50.00 \times 0.2100 = 10.50$

m.eq. de KCNS requerido $= 25.50 \times 0.2800 = 7.14$

m.eq. netos $= 10.50 - 7.14 = 3.36$

$$\frac{3.36 \times \frac{SrCl_2}{2\,000}}{0.5000} \times 100 = 53.3\%\ SrCl_2 \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 3** Una muestra de feldespato que pesa 1.500 g se descompone y finalmente se obtiene una mezcla de KCl y NaCl que pesa 0.1801 g. Estos cloruros

se disuelven en $H_2O$, se agrega una pipeta de 50 ml de $AgNO_3$ 0.08333 $N$ y el precipitado se filtra. El filtrado requiere 16.47 ml de KCNS 0.1000 $N$ con alumbre férrico como indicador. Calcule el porcentaje de $K_2O$ en el silicato.

*Solución* Sea

$x$ = número de g de KCl obtenido

Entonces

$$0.1801 - x = \text{número de g de NaCl}$$

$$\text{m.eq. totales de haluros mezclados} = \frac{x}{\text{KCl}/1\,000} + \frac{0.1801 - x}{\text{NaCl}/1\,000}$$

$$\frac{x}{\text{KCl}/1\,000} + \frac{0.1801 - x}{\text{NaCl}/1\,000} = (50 \times 0.08333) - (16.47 \times 0.1000)$$

$$x = 0.152 \text{ g KCl}$$

$$\frac{0.152 \times \text{K}_2\text{O}/2\text{KCl}}{1.500} \times 100 = 6.40\% \qquad \textit{Resp.}$$

## PROBLEMAS

*13-1. ¿Qué volumen de solución de $AgNO_3$ 0.1233 $N$ se requiere para precipitar el Cl de 0.2280 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$?

*13-2. (*a*) ¿Qué volumen de solución de $BaCl_2$ 0.08333 $N$ se requiere para precipitar todo el sulfato de una solución que contiene 0.4770 g de $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$? (*b*) ¿Cuál es la molaridad de la solución de $BaCl_2$?

*13-3. Una solución de $Na_3PO_4$, que es 0.2000 $N$ como una sal, se usa para precipitar el Mg como $MgNH_4PO_4$ de una muestra de 1.000 g de dolomita, que contiene 14.01% de Mg $CO_3$. ¿Qué volumen se requiere teóricamente?

*13-4. Una solución de $K_2Cr_2O_7$, que es 0.1121 $N$ como agente oxidante, se usa para precipitar $BaCrO_4$ de 0.5060 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. (*a*) ¿Cuál es la normalidad de la solución de dicromato como agente precipitante en esta reacción? (*b*) ¿Cuál es su normalidad como sal de K y (*c*) qué volumen se requiere?

*13-5. (*a*) ¿Qué volumen de solución de $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ que es 0.2000 $N$ como ácido se requiere para precipitar el Ca como $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$ de 0.4080 g de cemento, que contiene 60.32% de CaO? (*b*) ¿Cuál es la normalidad de la solución de tetraoxalato como agente reductor en un proceso con permanganato?

*13-6. Una muestra de una moneda de plata, que pesa 0.5000 g y contiene 90.00% de Ag, se analiza por el método de Volhard. ¿Cuál es la menor normalidad que una solución de KCNS puede tener y no requerir más de 50.00 ml en la titulación?

*13-7. Cierta solución de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ contiene en cada ml un peso de Fe igual que el de 0.300 mg de $Fe_2O_3$. ¿Cuántos ml de $AgNO_3$ 0.0500 $N$ se requerirían para titular 50.0 ml de la solución de cloruro a un color rojo con indicador de $K_2CrO_4$?

*13-8. (*a*) Una muestra de As puro, que pesa 0.1500 g, se disuelve en $HNO_3$ (formando $H_3AsO_4$). La solución resultante se hace neutral y después se trata con 120.0 ml de $AgNO_3$ 0.06667 *N*, la cual precipita todo el As como $Ag_3AsO_4$. El precipitado se lava y se disuelve en ácido y la $Ag^+$ en la solución del precipitado se titula con KCNS 0.1000 *N* (con iones férricos como indicador). ¿Cuántos ml se requieren? (*b*) Bajo las mismas condiciones numéricas, ¿cuántos ml del KCNS se hubiesen requerido si se hubiese aplicado un método indirecto? (Por ejemplo, si la Ag en el filtrado acidificado del precipitado de arsenato se hubiese titulado).

*13-9. ¿Cuál es el porcentaje de Br y de materia inerte en una muestra de 1.600 g consistente en una mezcla de $CaBr_2 \cdot 6H_2O$ (peso formular = 308.0) y materia inerte, si a una solución acuosa de la muestra se agregan 52.00 ml de $AgNO_3$ 0.2000 *N* y el exceso de $Ag^+$ requiere 4.00 ml de KCNS 0.1000 *N* para la precipitación del AgCNS?

*13-10. La pureza de un yoduro soluble se determina precipitando el $I^-$ con un exceso de solución de $AgNO_3$ estándar y titulando el exceso de $Ag^+$ con solución de KCNS. La solución de $AgNO_3$ se prepara disolviendo 2.122 g de Ag en $HNO_3$, evaporando hasta sequedad, disolviendo el residuo en $H_2O$ y diluyendo hasta tener un litro. De una bureta 60.00 ml de esta solución se agregan a 100.0 ml de yoduro y el exceso requiere 1.03 ml de solución de KCNS, de la cual 1.000 ml precipita 0.001247 g de Ag como AgCNS. Encuentre el peso de I presente como yoduro en la porción de 100 ml de la solución.

*13-11. Una mezcla de LiCl y $BaI_2$, que pesa 0.6000 g, se trata con 45.15 ml de solución de $AgNO_3$ 0.2000 *N* y el exceso de $Ag^+$ se titula después con solución de KCNS 0.1000 *N* (con indicador de alumbre férrico). Si se requieren 25.00 ml, ¿cuál es el porcentaje de I en la muestra?

*13-12. Una muestra de feldespato contiene 7.58% de $Na_2O$ y 9.93% de $K_2O$. ¿Cuál debe ser la normalidad de una solución de $AgNO_3$, si se requieren 22.71 de ella para precipitar el $Cl^-$ de los cloruros alcalinos combinados que se obtienen de una muestra que pesa 0.1500 g?

*13-13. Una muestra de feldespato, que pesa 2.000 g, produce una mezcla de NaCl y KCl, que pesa 0.2558 g. Si se agregan 35.00 ml de $AgNO_3$ 0.1000 *N* a los cloruros disueltos y el exceso de $Ag^+$ requiere 0.92 ml de solución de KCNS 0.02000 *N* para su titulación, ¿cuál es el porcentaje de K en el feldespato?

*13-14. El cianuro de potasio de grado técnico está generalmente contaminado con NaCN, así como con pequeñas cantidades de cloruro y otras materias inertes. De los siguientes datos, exprese (*a*) el contenido total de cianuro de la muestra como porcentaje de KCN y (*b*) el contenido de cloruro como porcentaje de KCl. (*c*) Explique por qué la suma de estos dos valores puede ser mayor que 100%.

Muestra = 1.000 g. Volumen de $AgNO_3$ 0.1625 *N* que se requiere para titular la solución a turbidez velada permanente = 46.84 ml. Volumen adicional de $AgNO_3$ requerido para continuar la titulación hasta un punto en el que se obtiene un color rojizo con indicador de $K_2CrO_4$ (método de Mohr) = 47.83 ml.

*13-15. Una muestra de hiposulfito de sodio de grado técnico ($Na_2S_2O_3 \cdot H_2O$), que pesa 0.2000 g, se trata con un exceso de solución amoniacal de $AgNO_3$. En la reacción total que tiene lugar, los iones hiposulfito se oxidan a iones sulfito y los iones de amonio plata se reducen a plata metálica. La plata precipitada se filtra y se disuelve en $HNO_3$. Esta

solución requiere después 20.06 ml de KCNS 0.1000 $N$ para dar un color rosa con indicador de alumbre férrico. Calcule la capacidad reductora de la muestra original en función del porcentaje de $Na_2S_2O_4 \cdot H_2O$ (peso fórmula = 192.12) y escriba la ecuación que representa la oxidación de los iones hiposulfito.

**13-16.** ¿Cuántos ml de solución de $AgNO_3$ 0.2500 $N$ se requieren para titular directamente el cloruro en una solución que contiene 0.5680 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$?

**13-17.** Una solución de $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ es 0.1000 $N$ como sal de sodio. ¿Qué volumen de ella se requiere para precipitar el Ca como $Ca_3(PO_4)_2$ de una solución que contiene 0.5000 g de $Ca(NO_3)_2$?

**13-18.** (*a*) ¿Cuántos ml de $K_2Cr_2O_7$ (del cual 1.000 ml oxida el Fe en 0.1000 milimoles de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) precipitará todo el Pb como $PbCrO_4$ de una solución que contiene 0.2510 g de $Pb(NO_3)_2$? (*b*) ¿Cuál es la normalidad de la solución de dicromato como sal de potasio?

**13-19.** Para precipitar el sulfato de cierto peso de $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ contaminado sólo con $SiO_2$ y $H_2O$, se requiere cierto número de ml de solución de $BaCl_2$ 0.2000 $N$ exactamente igual que el porcentaje de Fe en la muestra. ¿Cuál es el peso de la muestra?

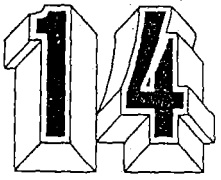
**13-20.** En el análisis de una muestra de silicato que pesa 0.8000 g, se obtuvo una mezcla de NaCl y KCl que pesó 0.2400 g. Los cloruros se disolvieron en agua, se agregaron 50.00 ml de $AgNO_3$ 0.1000 $N$ y el exceso de $Ag^+$ se titula con una solución de KCNS (alumbre férrico como indicador). Si la titulación requirió 14.46 ml y el KCNS era 0.30% mayor en normalidad que la solución de $AgNO_3$, ¿cuál era el porcentaje de $K_2O$ y de $Na_2O$ en el silicato?

**13-21.** Una muestra consistente sólo en $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ y $KNO_3$ pesa 1.100 g. Se disuelve en agua, se agregan 50.00 ml de $AgNO_3$ 0.2000 $N$ y se encuentra que el filtrado del precipitado de AgCl requiere 0.80 miliequivalentes de KCNS para su titulación. Calcule el porcentaje de K combinado con la muestra.

**13-22.** Una muestra de feldespato pesa 0.1500 g y contiene 7.73% de $Na_2O$ y 9.17% $K_2O$. ¿Cuál debe ser la normalidad de una solución de $AgNO_3$ si se requieren 25.18 ml para precipitar el $Cl^-$ del NaCl + KCl combinados, obtenidos de la muestra?

**13-23.** Una mezcla de LiCl y $BaBr_2$, que pesa 0.5000 g, se trata con 37.60 ml de $AgNO_3$ 0.2000 $N$ y el exceso del último requiere 18.50 ml de solución de KCNS 0.1111 $N$ para su titulación. Encuentre el porcentaje de Ba en la mezcla.

**13-24.** Exprese con literales el porcentaje de $Na_2O$ en un silicato que contiene Na y K, a partir de los siguientes datos: Peso de la muestra = $A$ g; peso del NaCl + KCl obtenido = $B$ g; peso de cristales de $AgNO_3$ agregados para precipitar el $Cl^-$ de estos cloruros y dar un exceso = $C$ g; volumen de KCNS $D$ $N$ requerido para titular el exceso de $Ag^+$ = $E$ ml.



# Métodos por Formación de Iones Complejos (Complejometría)

## 14-1 Pesos equivalentes en los métodos complejométricos

Las reacciones en las cuales se forman iones complejos son comunes en la Química, particularmente en análisis cualitativo y muchos de ellos deben ya ser familiares al estudiante. Los siguientes son casos típicos:

$$Ag^+ + 2NH_4OH \longrightarrow Ag(NH_3)_2^+ + 2H_2O$$
$$Cd^{++} + 4CN^- \longrightarrow Cd(CN)_4^=$$
$$Sn^{4+} + 6Cl^- \longrightarrow SnCl_6^=$$
$$Hg^{++} + 4I^- \longrightarrow HgI_4^=$$

Desafortunadamente, debido a la falta de indicadores adecuados, pocas de las muchas reacciones de esta clase pueden usarse como base para análisis volumétricos. La mayoría de las que están en uso común se cubren con los ejemplos y problemas siguientes.

El peso equivalente gramo de una sustancia que interviene en una reacción con formación de iones complejos se basa, como se ha hecho, en 1.008 g de $H^+$ como estándar de referencia. Como en todos los casos previos, si un peso fórmula de una sustancia reacciona con $A$ equivalentes de hidrógeno, su peso equivalente es su peso fórmula dividido entre $A$. Si se considera que el equivalente de ion hidrógeno del $NH_4OH$, $CN^-$, $Cl^-$ e $I^-$, es de 1 en cada caso (esto es, como en las reacciones matemáticas simples), entonces los pesos miliequivalentes de los iones metálicos en las ecuaciones mencionadas son Ag/2 000, Cd/4 000, Sn/6 000 y Hg/4 000, respectivamente.

**Ejemplo 1** **Método de Liebig** ¿Cuántos gramos de NaCN están presentes en una solución que se titula justamente a turbidez permanente con 26.05 ml de solución de $AgNO_3$, que contiene 8.125 g de $AgNO_3$ por litro?

*Solución*

$$2CN^- + Ag^+ \longrightarrow Ag(CN)_2^-$$

La siguiente gota de $AgNO_3$ da un precipitado permanente de $Ag[Ag(CN)_2]$, el cual sirve como indicador para la reacción indicada.

$$Ag(CN)_2^- + Ag^+ \longrightarrow \underline{Ag[Ag(CN)_2]} \qquad \text{indicador}$$

$$\text{Normalidad del } AgNO_3 = \frac{8.125}{169.9} = 0.04782$$

El peso miliequivalente de NaCN en este caso no es NaCN/1 000, puesto que *dos* iones cianuro reaccionan con *un* ion de plata en la titulación. El peso miliequivalente del NaCN puede considerarse aquí como 2NaCN/1 000. Entonces,

$$26.05 \times 0.04782 \times \frac{2NaCN}{1\,000} = 0.1221 \text{ g NaCN} \qquad \textit{Resp.}$$

O, desde otro punto de vista, si se necesitan 26.05 ml para formar el ion complejo, como se muestra antes, entonces se necesita el *doble* de esa cantidad para precipitar completamente el cianuro:

$$2CN^- + 2Ag^+ \longrightarrow \underline{Ag[Ag(CN)_2]}$$

Por lo tanto,

$$2 \times 26.05 \times 0.04782 \times \frac{NaCN}{1\,000} = 0.1221 \text{ g NaCN} \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 2 Métodos combinados de Volhard y de Liebig** Una solución contiene KCN y KCl. Se titula con $AgNO_3$ 0.1000 *N* a turbidez tenue y se requieren 15.00 ml. Después se agregan 32.10 ml más del $AgNO_3$ y se filtran los precipitados de $Ag[ag(CN)_2]$ y AgCl. El filtrado requiere 7.20 ml de KCNS 0.08333 *N* para dar un color rojo con indicador férrico. ¿Cuántos gramos de KCN y KCl están presentes en la solución original?

*Solución*

$$15.00 \times 0.1000 \times \frac{KCN}{500} = 0.1954 \text{ g KCN} \qquad \textit{Resp.}$$

Volumen total de $AgNO_3$ agregado = 15.00 + 32.10 = 47.10 ml

$AgNO_3$ requerido para precipitar el KCN completamente como

$Ag[Ag(CN)_2] = 2 \times 15.00 = 30.00$ ml

47.10 − 30.00 = 17.10 ml $AgNO_3$ que reacciona con KCl dando un exceso de

$$[(17.10 \times 0.1000) - (7.20 \times 0.08333)] \times \frac{KCl}{1\,000} = 0.08276 \text{ g KCl} \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 3 Níquel volumétrico** ¿Cuántos gramos de Ni están contenidos en una solución amoniacal que se trata con 49.80 ml de solución de KCN (0.007814 g/ml) y el exceso de KCN se titula con 5.91 ml de $AgNO_3$ 0.1000 *N*, usando KI como indicador?

*Solución* Las reacciones esenciales son

$$Ni(NH_3)_6^{++} + 4CN^- + 6H_2O \longrightarrow Ni(CN)_4^= + 6NH_4OH$$
$$2CN^- + Ag^+ \longrightarrow Ag(CN)_2^-$$

A diferencia del método de Liebig, la formación de $Ag[Ag(CN)_2]$ no puede usarse como indicador, puesto que esta sal es soluble en $NH_4OH$. En vez de esto, el exceso de $Ag^+$ se indica por la formación de AgI, el cual es insoluble en $NH_4OH$.

$$\text{Normalidad de la solución KCN} = \frac{0.007814}{\text{KCN}/1\,000} = 0.1200$$

$$5.91 \text{ ml } AgNO_3 \simeq 5.91 \times \frac{0.1000}{0.1200} \times 2 = 9.85 \text{ ml de solución de KCN}$$

(Véase el ejemplo 1)

$$\text{Volumen neto de KCN} = 49.80 - 9.85 = 39.95 \text{ ml}$$

$$39.95 \times 0.1200 \times \frac{Ni}{4\,000} = 0.07036 \text{ g Ni} \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 4 Zinc volumétrico** Un método volumétrico para el zinc consiste en titularlo en solución ácida con una solución estándar de $K_4Fe(CN)_6$. La reacción tiene lugar en dos etapas. La reacción neta queda indicada por la ecuación

$$3Zn^{++} + 2Fe(CN)_6^{4-} + 2K^+ \longrightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$$

Los iones férricos o los iones uranilos se usan para indicar que la reacción se ha completado (con la formación de ferrocianuro grandemente coloreado e insoluble). Si 15.5 ml de una solución de $K_4Fe(CN)_6$, que es 0.100 *N* como sal de potasio, se usa en una titulación dada, ¿qué peso de Zn se demuestra que está presente?

*Solución*

1 peso formular de $K_4Fe(CN)_6$ como sal = 4 átomos g de $H^+$

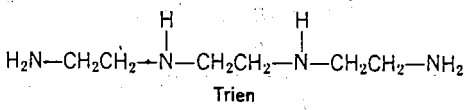
Por lo tanto, cada átomo gramo de $Zn^{++} \simeq \frac{8}{3}$ átomos gramo de $H^+$

$$15.5 \times 0.100 \times \frac{3Zn}{8\,000} = 0.380 \text{ g Zn} \qquad \textit{Resp.}$$

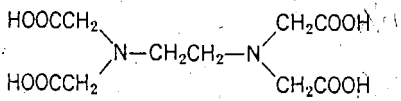
## 14-2 Reactivos quelatos orgánicos

Los reactivos quelatos orgánicos son completamente diferentes de los iones con formación de complejos que se mencionan en la sección 14-1. El término *quelato* se refiere a un tipo de complejo específico; a saber, uno que tiene anillos heterocíclicos, los cuales se forman a partir de un ion metálico y por lo menos dos grupos funcionales en una ligadura sencilla o molécula, que cede un par de electrones. Se dice entonces que la molécula del ligando es multidentada, en oposición a las ligaduras unidentadas, como las del amoniaco, cianuro o haluro, estudiadas anteriormente. Las ligaduras multidentadas pueden tener, como mínimo, dos grupos o sitios coordinadores y, como máximo, ocho. Dos ejemplos que se encuentran frecuentemente de ligaduras multidentadas son el "trien"

(trietilentetramina), que es cuadridentado y EDTA (ácido etilendiamintetraacético o ácido etilendinitrilotetraacético). Sus fórmulas estructurales son:



Trien



EDTA

Gran parte del estudio siguiente está relacionado con el EDTA, aunque muchas generalizaciones también se aplican a otros agentes quelatos orgánicos. El EDTA tiene cuatro grupos ácidos capaces de ionizarse, con $pK_{a_1} = 1.99$, $pK_{a_2} = 2.67$, $pK_{a_3} = 6.16$ y $pK_{a_4} = 10.26$. Para facilitar la nomenclatura en la práctica, al EDTA y sus cuatro iones se les identifica como $H_4Y$, $H_3Y^-$, $H_2Y^=$, $HY^{3-}$ y $Y^{4-}$. La forma específica de EDTA utilizada en una titulación, por tanto, depende del valor del pH de la solución y la reacción total dependen también del ion metálico que interviene. En seguida se dan varias reacciones representativas:

$$M^{++} + H_2Y^= \rightleftharpoons MY^= + 2H^+$$
$$M^{++} + H_3Y^- \rightleftharpoons MY^= + 3H^+$$
$$M^{3+} + H_2Y^= \rightleftharpoons MY^- + 2H^+$$
$$M^{3+} + H_3Y^- \rightleftharpoons MY^- + 3H^+$$

De lo anterior, es obvio que la estabilidad de un quelato depende del pH, puesto que los iones hidrógeno también están ácidos por los lugares de las ligaduras y también depende de la carga iónica.

Las titulaciones con EDTA y muchas otras ligaduras orgánicas han llegado a ser muy comunes y de gran valor práctico, debido a la estabilidad de los quelatos, facilidad de uso y combinación (casi todos los metales pueden analizarse con algún tipo de titulación con EDTA). Aunque la mayoría de los metales se analizan con EDTA aplicando ya sea procedimientos directos o de retitulación, también los métodos indirectos se usan con frecuencia. Para determinar el punto final, pueden usarse ciertos indicadores, como el Negro de ericromo T, la calmagita y el PAN [1-(2-piridilazo)-2-naftol]. El electrodo de Hg-$HgY^=$ puede usarse con éxito para la titulación potenciométrica de la mayoría de los metales que pueden titularse con EDTA. Como algunos complejos EDTA son de color, también se han utilizado titulaciones fotométricas.

Aunque las aplicaciones específicas de las titulaciones con EDTA son muy extensas, la aplicación que ha recibido mayor atención ha sido la titulación del agua para determinar su dureza. Normalmente se titulan $Ca^{++}$ y $Mg^{++}$ combinados, usando Negro de eriocromo T y calmagita como indicadores. Las reacciones asociadas con esta titulación son muy interesantes, ya que pueden dar

una idea de la manera como las titulaciones con EDTA pueden ajustarse para servir a un propósito determinado.

El calcio forma un complejo más fuerte con EDTA que el que forma el magnesio. El magnesio forma un complejo más fuerte con el indicador ácido débil Negro de eriocromo T que el que forma el calcio. La forma predominante del indicador en el pH usado para el análisis del agua es $H_2In^=$, que es de color azul. El complejo de magnesio con el indicador, $MgIn^-$, es rojo.

Si una solución que contiene sólo iones de calcio se fuese a titular con EDTA (realmente $H_2Y^=$) en presencia de Negro de eriocromo T, no se observaría ningún cambio apreciable de color. Sin embargo, en presencia de una pequeña cantidad de iones de magnesio, tendrá lugar un cambio muy marcado de color, de rojo a azul. El detalle de los cambios que tienen lugar en este caso se indican en el párrafo siguiente.

Inicialmente, se tiene $Ca^{++}$, $Mg^{++}$ y $HIn^=$, para dar $Ca^{++}$ y $MgIn^-$ (rojo). A medida que se agrega $H_2Y^=$, el $CaY^=$ se forma primero y el $MgIn^-$ rojo permanece. A medida que el punto final se aproxima, todo el $Ca^{++}$ se vuelve quelato como $CaY^=$, se forma algo de $MgY^=$ en lugar de $MgIn^-$ y el $In^{3-}$ liberado forma $HIn^=$ (azul). En el punto final, todos los $Ca^{++}$ y $Mg^{++}$ se vuelven quelatos, el indicador existe sólo como $HIn^=$ y la solución es azul.

Para asegurarse que hay magnesio presente durante la titulación, normalmente se agrega una pequeña cantidad de $Mg^{++}$ al titulador.

## PROBLEMAS

*14-1. ¿Cuántos ml de $AgNO_3$ 0.1000 *N* se requieren para titular a ligera turbidez permanente una solución que contiene 10.00 milimoles de KCN?

*14-2. Una solución que contiene KCN y KCl requiere 20.0 ml de solución de $AgNO_3$ 0.100 *N* para titular el KCN por el método de Liebig. Después de añadir 50.0 ml más del $AgNO_3$ y de filtrar, el filtrado requiere 16.0 ml de KCNS 0.125 *N* para dar color con iones férricos. Calcule el número de milimoles de KCN y KCl en la solución original.

*14-3. Una muestra consiste en 80.00% de KCN, 15.00% de KCL y 5.00% de $K_2SO_4$. (*a*) ¿Cuántos ml de $AgNO_3$ 0.1000 *M* requeriría una muestra de 0.5000 g para titulación a turbidez permanente? (*b*) Si se agregan 80.00 ml más de $AgNO_3$, ¿cuántos ml de KCNS 0.2000 *M* se requerirían para completar la titulación?

*14-4. Un polvo que contiene KCN, KCNS y material inerte, pesa 1.2000 g y su solución requiere 23.81 ml de $AgNO_3$ 0.08333 *N* para titular el KCN por el método de Liebig. Después se agrega una pipeta de 50 ml de la solución de $AgNO_3$ y los precipitados de $Ag[Ag(CN)_2]$ y AgCNS se filtran. El filtrado requiere 10.12 ml de KCNS 0.09090 *N* para el exceso de $Ag^+$ (con indicador de alumbre férrico). Calcule el porcentaje de KCN y de KCNS en el polvo.

*14-5. El zinc puede determinarse por titulación directa con $K_4Fe(CN)_6$ estándar (véase la sección 14-1, ejemplo 4). Si el $K_4Fe(CN)_6$ es 0.1000 *N* como sal de potasio, ¿cuál es el valor de cada ml de éste en función de g de Zn? Si el $K_4Fe(CN)_6$ fuese 0.1000 *N* como

agente reductor (en reacciones donde se oxida a ferricianuro), ¿cuál sería el valor de 1.000 ml en función de g de Zn?

*14-6. Encuentre los pesos de KCl, KCN y KCNS disueltos en 500 ml de una solución que se analizó como sigue: Cuando se titularon 30.0 ml de la solución para determinar KCN por el método de Liebig, reaccionaron con 9.57 ml de la solución de $AgNO_3$ (15.09 g/l). Después se agregaron 75.0 ml más de la solución de $AgNO_3$ y la solución se filtró. El filtrado contenía suficiente $Ag^+$ para reaccionar con 9.50 ml de KCNS 0.100 *N*. El precipitado se calentó con $HNO_3$ para descomponer el $Ag[Ag(CN)_2]$ y el AgCNS. El $H_2SO_4$ formado se precipitó con $Ba(NO_3)_2$ y la solución reaccionó después con 58.4 ml de KCNS 0.100 *N*.

*14-7. Una solución que contiene $\frac{1}{2}$ milimol de KCl, $\frac{1}{3}$ de milimol de KCN y $\frac{1}{4}$ de milimol de KCNS, se titula con $AgNO_3$ 0.0667 *M* a turbidez ligera, para lo cual se requieren *A* ml. Después se agrega suficiente $AgNO_3$ más para hacer un total de 30.00 ml del $AgNO_3$. El precipitado se filtra y el filtrado requiere *B* ml de KCNS 0.100 *M*, para dar un color rojo con iones férricos. El precipitado se descompone con $HNO_3$ concentrado y la solución se diluye, dejando sólo AgCl como residuo. La solución de $HNO_3$, que contiene $Ag^+$ del $Ag[Ag(CN)_2]$ y del AgCNS, se titula con KCNS 0.100 *M*, para lo cual se requirieron *C* ml. ¿Cuáles son los valores de *A*, *B*, y *C*?

*14-8. Un mineral contiene 10.11% de Ni. Una muestra de 0.5000 g se descompone y la solución amoniacal se trata con 60.00 ml de solución de KCN 0.08333 *M*. Se agrega un poco de KI como indicador y la solución se titula con $AgNO_3$ 0.06667 *M* a turbidez ligera. ¿Qué volumen de $AgNO_3$ se requiere?

*14-9. Encuentre el porcentaje de Ni en un mineral si la muestra pesa 0.3000 g y después de tratar la solución amoniacal con 20.00 ml de KCN (31.2 g/l), el volumen de solución de $AgNO_3$ (25.5 g/l) requerido para dar turbidez con indicador de KI es de 14.00 ml.

*14-10. Se prepara una solución estándar de EDTA y por titulación se encuentra que cada ml forma complejo con el Mg en 10.0 ml de una solución que contiene 0.300 g de $MgCl_2$ por litro. Se encuentra que 100 ml de una pipeta de cierta agua de pozo requieren 8.60 ml del EDTA estándar. Sabiendo que el método convencional de expresar la dureza del agua se da en función de p.p. millón de $CaCO_3$ independientemente de la naturaleza de los cationes y los aniones realmente presentes, ¿cuál es la dureza del agua de pozo?

*14-11. Una muestra que contiene 0.5000 g de $CaCO_3$ y 0.3000 g de $MgCl_2$, se disolvió en HCl, se agregó una solución reguladora y se diluyó a 2.000 litros. Después se tituló con EDTA. ¿Cuál fue la dureza del agua? (Véase el problema anterior.)

*14-12. Si se titulan 50.00 ml de la solución del problema 14-11 con una solución EDTA preparada disolviendo 3.720 g de $Na_2H_2Y{\cdot}2H_2O$ en 1.000 litro de agua, ¿cuántos ml se requerirán?

*14-13. Los iones $Pb^{++}$ forman con EDTA un complejo más fuerte que el que se forma con iones $Mg^{++}$, pero el pH requerido para la reacción es tan alto, que el plomo normalmente se precipitaría. A una muestra acuosa de 25.00 ml se agregan 50.00 ml de EDTA 0.0100 *M*. El pH se ajusta y el exceso de EDTA se retitula con $Mg^{++}$ $1.000 \times 10^{-2}$ *M*, para lo cual se requieren 14.7 ml. Calcule la concentración molar de Pb en la muestra.

*14-14. Una muestra de 0.5000 g, que contiene trazas de Zn, se disuelve en 100 ml de ácido. Después se regulan 25.00 ml de la solución ácida y se requieren 10.25 ml de EDTA

$1.000 \times 10^{-2}$ *M* para su titulación a un punto final potenciométrico. Calcule el porcentaje en peso de Zn en la muestra.

*14-15. Se ha descrito un método de titulación para determinar el circonio usando EDTA y un procedimiento de retitulación por Su [*Anal. Chem.* **37**, 1067 (1965)]. La muestra de circonio, que pesaba 1.7080 g, se fundió y el circonio se precipitó finalmente con ácido mandélico. El precipitado se colocó en un vaso, al cual se agregó ácido y 20.00 ml de EDTA. Se calentó la solución para disolver el precipitado y formar el complejo, se ajustó el pH y el exceso de EDTA se retituló con una solución estándar de $Zn^{++}$, para lo cual se requirieron 17.85 ml. Calcule el porcentaje en peso de $ZrO_2$ en la muestra. La concentración de la solución de EDTA era 0.0521 *M*, la solución de $Zn^{++}$ era 0.0222 *M* y se usó anaranjado de xilenol como indicador.

*14-16. Como se explicó en el texto, el calcio forma con EDTA un complejo más fuerte que el que forma el Mg. Una solución contiene una cantidad desconocida de calcio. A 25.00 ml de esta solución se agrega una solución regulada y 20.00 ml de una solución que es 0.0100 *M* en $H_2Y^=$ y 0.0100 *M* en $Mg^{++}$. La reacción de sustitución libera iones Mg los cuales se retitulan con 27.24 ml de una solución de $H_2Y^=$ 0.02472 *M*. Calcule la concentración molar de calcio en la solución desconocida.

14-17. ¿Qué peso de KCN equivale a 30.00 ml de solución de $AgNO_3$ que contiene 15.00 g/l, (*a*) por el método de Volhard para cianuro y (*b*) por el método de Liebig?

14-18. Una muestra que contiene KCN pesa 1.000 g y requiere 24.00 ml de solución de $AgNO_3$ 0.08333 *N* para obtenerse turbidez permanente. (*a*) ¿Cuál es el porcentaje de KCN? (*b*) Si la muestra también contiene 10.00% de KCl, ¿qué volumen de la solución de $AgNO_3$ se requerirá para precipitar completamente el cianuro y el cloruro?

14-19. Una solución contiene KCl, KCNS y KCN disuelto. Se titula hasta una turbidez ligera del método de Liebig para el cianuro y se requieren 25.00 ml de $AgNO_3$ 0.0880 *N*. Después se agrega una pipeta de 100 ml del $AgNO_3$ y la solución se filtra. El exceso de $Ag^+$ en el filtrado requiere 50.4 ml de solución de KCNS 0.0833 *N*. El precipitado de las tres sales de Ag se hierve con $HNO_3$, el cual descompone el $Ag[Ag(CN)_2]$ y el AgCNS, dejando el AgCl, el cual se filtra. El filtrado requiere 65.0 ml de la solución mencionada de KCNS para la $Ag^+$. Encuentre el número de mg de KCN, KCl y KCNS, en la solución original.

14-20. Una mezcla que contiene exclusivamente KCNS, KCN y KCl pesa 0.687 g. En solución reacciona con 30.0 ml de $AgNO_3$ 0.0500 *N* en la titulación de Liebig y con 150 ml más en la titulación de Volhard. Encuentre la composición porcentual de la mezcla original.

14-21. ¿Cuál es el porcentaje de Ni en un mineral, si la solución amoniacal de una muestra de 1.00 g se trata con 50.0 milimoles de KCN y el exceso de $CN^-$ requiere 50.0 ml de solución de $AgNO_3$ 0.100 *M* para obtener una turbidez con indicador KI?

14-22. El Ni en una muestra de mineral que pesa 0.9000 g se convierte en el complejo $NH_3$ y a la solución se agregan 0.25 ml de una solución que contiene 20.00 g de $AgNO_3$ por litro. Se agrega un poco de KI como indicador. Al agregar dos pipetas de 10 ml de solución de KCN (13.00 g por litro), se encuentra que la turbidez debida al AgI desaparece, pero reaparece justamente al añadir 1.50 ml más del $AgNO_3$. Encuentre el porcentaje de Ni en el mineral.

14-23. Si cada ml de una solución de KCN es equivalente a 0.01000 g de Ag por el método de Liebig, ¿cuántos g de Cu son equivalentes a cada ml del KCN en la titulación

representada por la ecuación $2Cu(NH_3)_4^{++} + 7CN^- + H_2O \longrightarrow 2Cu(CN)_3^- + CNO^- + 6NH_3 + 2NH_4^+$?

**14-24.** Si la sustancia hipotética A puede titularse con tiosulfato de acuerdo con la ecuación $3A + 5S_2O_3^= \longrightarrow$ ion complejo + . . . , exprese, en función del peso formular de A, el número de gramos de A equivalentes a 10.0 ml de una solución de $Na_2S_2O_3$, que es (*a*) 0.100 *N* como sal de sodio, (*b*) 0.100 *N* como agente reductor yodimétrico.

**14-25.** Resuelva el problema 14-10 según la suposición de que cada ml de EDTA es equivalente a 0.0100 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, que una pipeta de 200 ml de una muestra de agua de lago se toma para análisis, que se requieren 4.20 ml del EDTA y que la dureza del agua debe expresarse en función de granos de $CaCO_3$ por galón. Consulte un libro de referencia adecuado para los factores de conversión necesarios.

# CUARTA PARTE

## Métodos Electroquímicos

# Métodos Electrolíticos

## 15-1 Electrólisis

En Química Analítica el término *electrólisis* se aplica a una reacción en la cual se origina un cambio químico cuando se pasa una corriente eléctrica a través de la solución de un electrólito. La oxidación (pérdida de electrones) tiene lugar en el ánodo; la reducción (ganancia de electrones) tiene lugar en el cátodo. En la tabla 3 se encuentran algunas reacciones electrolíticas típicas en Química Analítica.

**Tabla 3 Algunas reacciones electrolíticas**

| | | *Por faraday* | | |
|---|---|---|---|---|
| | | *Moles de gas* | *Moles de depósito* | *En equivalentes de carga* $H^+$ |
| (1) | Cátodo: $Cu^{++} + 2e \longrightarrow Cu$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{2}$ | +1 |
| (2) | Ánodo: $H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e$ | | | |
| (3) | Cátodo: $2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$ | $\frac{1}{2} + \frac{1}{4}$ | 0 | 0 |
| (4) | Ánodo: $H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e$ | | | |
| (5) | Cátodo: $2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | +1 |
| (6) | Ánodo: $Pb^{++} + 2H_2O \longrightarrow PbO_2 + 4H^+ + 2e$ | | | |
| (7) | Cátodo: $Cu^{++} + 2e \longrightarrow Cu$ | 0 | $\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$ | +2 |
| (8) | Ánodo: $Pb^{++} + 2H_2O \longrightarrow PbO_2 + 4H^+ + 2e$ | | | |
| (9) | Cátodo: $NO_3^- + 10H^+ + 8e \longrightarrow NH_4^+ + 3H_2O$ | $\frac{1}{4}$ | 0 | $-\frac{1}{4}$ |
| (10) | Ánodo: $4H_2O \longrightarrow 2O_2 + 8H^+ + 8e$ | | | |

## 15-2 Ley de Ohm

La ley de Ohm expresa la relación numérica entre tres cantidades eléctricas fundamentales, a saber: (1) fuerza electromotriz $E$ (medida

en volts), (2) intensidad de corriente eléctrica $I$ (medida en amperes) y (3) resistencia $R$ (medida en ohms). La relación es

$$E = IR$$

## 15-3 Leyes de Faraday

Aunque los métodos electroquímicos se usan en Química Analítica para efectuar varias separaciones y originar cambios en los estados de oxidación, ésta y las secciones siguientes están dedicadas básicamente a la fijación de metales por electrodepositación. Se pasa una corriente eléctrica bajo condiciones adecuadas a través de una solución de la sal de un metal y el metal se va depositando gradualmente casi siempre en la condición elemental sobre uno de los electrodos. El cálculo de la cantidad de metal que se depositará al final de un tiempo determinado se encuentra mediante las leyes de Faraday, que pueden enunciarse como sigue:

1. *La masa de cualquier sustancia depositada en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través de la solución.*
2. *Las cantidades de las diversas sustancias liberadas en los electrodos por el paso de la misma cantidad de electricidad son proporcionales a los pesos equivalentes de las sustancias.*

La intensidad de corriente se expresa en términos del *ampere* (amp), que se define como la intensidad de corriente que, cuando se pasa a través de una solución de nitrato de plata bajo ciertas condiciones estándares, depositará plata a razón de 0.001118 g/s.

Las cantidades de electricidad se expresan en términos del *coulomb* (coul), que se define como la cantidad de electricidad que pasa a través de un conductor en un segundo, cuando la corriente es de un ampere. Esto es,

$$Q = It$$

donde $Q$ = cantidad de electricidad, coul
$I$ = intensidad de corriente, amp
$t$ = tiempo, s

De la primera ley de Faraday se concluye que el peso de una sustancia liberada de una solución por electrólisis durante un tiempo dado será directamente proporcional a la intensidad de corriente y bajo cierto amperaje será directamente proporcional al tiempo.

La segunda ley de Faraday establece que los pesos de las diferentes sustancias liberadas en los electrodos por una cantidad dada de electricidad son proporcionales a sus respectivos pesos equivalentes. El peso equivalente de una sustancia en este caso es el peso atómico o molecular dividido entre el cambio de electrón por átomo o molécula que ocurre en el electrodo. Se encuentra experimentalmente que se requieren 96,500 coul para liberar un peso equiva-

lente gramo (peso equivalente en gramos) de cualquier sustancia. Así, 96 500 coul de electricidad son capaces de depositar en el cátodo

$\frac{Ag}{1}$ = 107.87 g de plata, de una solución de una sal de plata

$\frac{Fe}{2}$ = 27.92 g de hierro, de una solución de una sal ferrosa

$\frac{Au}{3}$ = 65.73 g de oro, de una solución de una sal áurica

El valor de 96 500 coul es, por tanto, una unidad de cantidad en mediciones electroquímicas y en esa capacidad se llama *faraday*. Un faraday = 96 500 coul = 96 500 amp-s = 26.81 amp-h. También es equivalente a $6.203 \times 10^{23}$ electrones (número de Avogadro).

Las reacciones mencionadas pueden expresarse por medio de ecuaciones como sigue

(*a*) $Ag^+ + e \longrightarrow Ag$
(*b*) $Fe^{++} + 2e \longrightarrow Fe$
(*c*) $AuCl_4^- + 3e \longrightarrow Au + 4Cl^-$

donde el símbolo $e$ representa el electrón, o unidad de electricidad negativa. Si las ecuaciones se consideran como la representación de las relaciones de átomos gramo o moléculas gramo; entonces, el símbolo representa el faraday. Esto es, se requieren 1, 2 y 3 faradays para depositar un peso atómico gramo de metal, de una solución de sal de plata, sal ferrosa y sal áurica, respectivamente.

**Ejemplo 1** ¿Cuántos gramos de cobre se depositarán en 3.00 horas con una corriente de 4.00 amperes, suponiendo que ninguna otra reacción tiene lugar en el cátodo?

*Solución*

$t = 3.00 \times 3\,600 = 10\,800$ s.

Número de coul = $It = 4.00 \times 10\,800 = 43\,200$

1 faraday depositaría $\frac{Cu^{++}}{2} = 31.8$ g de cobre

43,200 coul depositarán $\frac{43\,200}{96\,500} \times 31.8 = 14.2$ g Cu *Resp.*

Las leyes de Faraday se aplican a cada electrodo. Los pares de reacciones indicadas en la tabla 3 tienen lugar en ambos electrodos durante la electrólisis de ciertas combinaciones de $Cu^{++}$, $Pb^{++}$, $H^+$, y $NO_3^-$.

En la electrólisis de una solución de sulfato de cobre se aplican las ecuaciones (1) y (2) de la tabla 3 y se observa que el paso de un faraday (o sea, una corriente de un ampere durante 96 500 s) es capaz de originar el depósito de $\frac{1}{2}$ mol de cobre (= 31.8 g) en el cátodo y al mismo tiempo liberar $\frac{1}{4}$ de

mol de oxígeno (= 8.00 g) en el ánodo. En condiciones estándares, este volumen de oxígeno ocupa $\frac{22.4}{4} = 5.60$ litros. También por cada faraday, la acidez de la solución aumenta en 1 equivalente gramo ( ≏ 1 mol de $HNO_3$ ≏ $\frac{1}{2}$ mol de $H_2SO_4$, etc.). De hecho, es posible preparar una solución adecuada para usarla como estándar en acidimetría, electrolizando una solución neutra de $CuSO_4$ y determinando la concentración ácida de la solución resultante, a partir del peso del cobre metálico depositado.

En forma similar, en la tabla 3 se muestran los efectos cuantitativos resultantes de la electrólisis de una solución de ácido sulfúrico diluido [ecuaciones (3) y (4)], de la electrólisis de una solución ácida de $Pb^{++}$ [ecuaciones (5) y (6)] y de la electrólisis de una solución que contiene tanto $Cu^{++}$ como $Pb^{++}$ [ecuaciones (7) y (8)]

Un latón típico es una aleación de aproximadamente 60% Cu, 40% Zn y 0.5% Pb. Si tal aleación se disuelve en ácido nítrico y la solución se electroliza, entonces, por lo menos en teoría, el cobre y el plomo se depositarían primero simultáneamente como se indica en las ecuaciones (7) y (8). Cuando todo el plomo se ha depositado, el cobre remanente se depositaría como se indica en las ecuaciones (1) y (2). Finalmente el agua se descompondría como se indica en las ecuaciones (3) y (4). Los iones de zinc quedarían inafectados puesto que su potencial de posición es mayor que el potencial requerido para la reducción de los iones de hidrógeno.

**Ejemplo 2** Una solución neutra que contiene 0.4000 g de cobre se electroliza hasta que todo el cobre se deposita y la electrólisis continúa por siete minutos más. El volumen de la solución se conserva en 100 ml y la intensidad de corriente se mantiene en un promedio de 1.20 amp. Sobre la base de una eficiencia de 100% en la corriente, (*a*) ¿cuánto tiempo tardó el cobre en depositarse, (*b*) ¿qué volumen total de gas de desprendió durante toda la electrólisis?, (*c*) ¿cuál fue la acidez de la solución al final de la electrólisis?

*Solución*

(*a*) 1 faraday deposita $\frac{Cu}{2} = 31.8$ g Cu

Número de faradays para depositar 0.4000 g Cu $= \frac{0.4000}{31.8} = 0.0126$

Tiempo requerido $= \frac{0.0126 \times 96\,500}{1.20} = 1\,013$ s $= 16.9$ min *Resp.*

(*b*) Durante el depósito del Cu, cada faraday (es decir, cada $\frac{1}{2}$ mol de Cu) corresponde a $\frac{1}{4}$ de mol de $O_2$.

Moles de $O_2$ desprendido $= 0.0126 \times \frac{1}{4} = 0.00315$

Después que se depositó el Cu, el número de faradays que pasaron $= \frac{7 \times 60 \times 1.20}{96\,500} = 0.00522$.

Cada faraday desprende $\frac{1}{2}$ mol de $H_2$ y $\frac{1}{4}$ mol de $O_2$.

Moles de $H_2 + O_2$ desprendidos $= 0.00522 \times \frac{3}{4} = 0.00392$
Gas total desprendido $= 0.00315 + 0.00392 = 0.00707$ moles *Resp.*

(*c*) Durante el depósito del Cu, cada faraday corresponde a una ganancia de 1 átomo gramo de $H^+$.

Después del depósito del Cu, la acidez no cambia.
Ganancia en acidez $= 0.0126$ equivalentes gramo de $H^+$ *Resp.*
(La solución resultante es $10 \times 0.01258 = 0.1258$ *N* como ácido.)

En los cálculos anteriores que incluyen la segunda ley de Faraday se ha supuesto que toda la corriente sirve para descomponer la sustancia en cuestión; esto es, se ha supuesto un 100% en la eficiencia de la corriente. En análisis reales, éste no es el caso normalmente. La electrólisis de una solución ácida de una sal de cobre no sólo causará el depósito del cobre en el cátodo, sino que pequeñas cantidades de hidrógeno se desprenderán en el mismo electrodo antes que el cobre se haya depositado totalmente, a menos que se use un potencial debidamente controlado para la deposición. En tales casos, la *suma* de los pesos de los productos descargados en cada electrodo corresponde exactamente a la ley. Es decir, en la electrólisis del cobre, por cada faraday de electricidad que pasa, el número de pesos equivalentes gramo de cobre depositados sumados al número de pesos equivalentes gramo de hidrógeno liberado será la unidad.

Otros efectos también pueden complicar los cálculos en la electrólisis. Por ejemplo, cuando se electroliza una solución de ácido nítrico de una aleación, se encuentra normalmente que la reducción de iones nitrato tiene lugar hasta cierto punto en el cátodo con la formación de productos como ácido nitroso, iones amonio, gas nitrógeno, etc. [Véanse las ecuaciones (9) y (10) de la tabla 3.]

En los problemas de electroanálisis de este libro, se supone un 100% de eficiencia en la corriente, a menos que se especifique otra cosa. Además, debe suponerse una corriente constante durante el período de la electrólisis.

Otras unidades eléctricas que se usan frecuentemente en los cálculos electroquímicos son:

El *ohm* $R$ es la unidad de resistencia.

El *volt* $E$ es la unidad de fuerza electromotriz o presión eléctrica. Su relación con el ampere y el ohm se expresa con la Ley de Ohm:

$$E = IR$$

El *joule* $J$ es la unidad de trabajo. Se representa por la energía desarrollada en 1 segundo por una corriente de 1 ampere contra una resistencia de 1 ohm.

$$J = EIt = EQ$$

El *watt* $W$ es la unidad de potencia. Se representa por el trabajo hecho a razón de 1 joule/s.

$$W = EI$$
$$J = Wt$$

## 15-4 Potenciales de descomposición

Los potenciales de electrodo que existen entre los metales y sus iones y el efecto de la concentración sobre estos potenciales se estudiaron en las secciones 6-1, 6-2 y 6-7. Estas secciones deben repasarse en este punto.

El *potencial de descomposición* de un electrólito es la fem más baja que puede aplicarse para ocasionar la reacción continua en el electrodo.

Si una solución de cobre en ácido sulfúrico o nítrico se electroliza entre electrodos de platino, el cobre se deposita en el cátodo.

$$Cu^{++} + 2e \longrightarrow Cu$$

El agua se descompone en el ánodo.

$$H_2O \longrightarrow \tfrac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e$$

Como resultado, se produce una celda voltaica del tipo

$$Cu\,|\,Cu^{++}\|2H^+, \tfrac{1}{2}O_2\,|\,Pt$$

Esta celda ejerce una "retro-fem" que se opone al voltaje aplicado y que puede calcularse de la fórmula

$$E = E_1 - E_2$$
$$= \left(E^0_{Cu^{++},Cu} + \frac{0.0591}{2}\log[Cu^{++}]\right) - \left(E^0_{H_2O,H_2} + \frac{0.0591}{2}\log[H^+]^2[\text{pres. } O_2]^{1/2}\right)$$

Para que la electrólisis continúe, debe aplicarse un voltaje por lo menos igual que éste. Además es necesario un voltaje suficiente para vencer la resistencia óhmica simple de la solución y en los casos en que ocurren efectos de polarización, la fem debe aumentarse aún más.

## 15-5 Polarización y sobrepotencia

El término *polarización* se usa para indicar una condición en un electrodo que origina que el potencial de la semicelda correspondiente difiera del valor teórico según se calcula con la ecuación de Nernst para las concentraciones prevalecientes en la solución. Puede atribuirse a una fuerza electromotriz contraria originada por la acumulación de los productos de la reacción en el electrodo o por el desprendimiento en el electrodo de sustancias necesarias para la reacción. Cuando existen tales condiciones, para que el electrodepósito tenga lugar, es necesario aplicar un voltaje algo mayor que el calculado a partir de la retrofem y de la resistencia óhmica de la solución. Este exceso de potencial se llama *sobrepotencial* (o *sobrevoltaje*).

Potencial de descomposición = retro-fem + $IR$ + sobrepotencial

La magnitud del sobrepotencial depende de factores como la densidad de la corriente (amperes por centímetro cuadrado de superficie del electrodo), concentración, temperatura, naturaleza de la sustancia liberada y carácter de los electrodos. Los sobrepotenciales son normalmente negativos (—) para las reducciones y positivos (+) para las oxidaciones. Los sobrepotenciales son relativamente bajos con reacciones electródicas reversibles, como las que ocurren cuando se depositan metales; son relativamente altos si la reacción electródica es irreversible, lo cual es frecuente cuando se libera un gas. El sobrepotencial es muy grande cuando se libera un gas en un electrodo compuesto de cobre, níquel, zinc o mercurio.

## 15-6 Separaciones electrolíticas

Si la diferencia entre los potenciales de descomposición de dos metales en solución es suficientemente grande, en general es posible efectuar una separación de esos metales por medios electrolíticos. De este modo, si una solución que contiene iones de plata y iones cúpricos en concentraciones moderadas se electroliza en condiciones adecuadas, la plata se deposita primero y el depósito puede continuar hasta que la concentración de los iones de plata remanentes se ha reducido a tal valor, que el potencial de descomposición es igual que el del cobre. Cualquier intento para depositar el cobre originaría el depósito simultáneo de la plata remanente, pero la cantidad de plata sería despreciable.

**Ejemplo 1** Una solución es 0.0010 *M* en $Cu^{++}$ y contiene iones $Ag^{+}$. Despreciando el sobrepotencial, ¿qué valor aproximado tendría que ser la concentración de $Ag^{+}$ antes que la plata se depositara simultáneamente con el cobre en la electrólisis de la solución? (La reacción anódica es la oxidación del agua.)

*Solución*

Potenciales estándares: $Cu^{++}$, Cu +0.337 volt

$Ag^{+}$, Ag +0.799 volt

$$+0.337 + \frac{0.0591}{2} \log 0.0010 = +0.799 + \frac{0.0591}{2} \log [Ag^{+}]$$

Despejando:

$$\log [Ag^{+}] = -9.32$$

$$[Ag^{+}] = 4.8 \times 10^{-10} \qquad \textit{Resp.}$$

Muchas otras separaciones son posibles. Especialmente fácil es la separación de metales arriba del hidrógeno en la serie de potenciales, de los metales abajo del hidrógeno. En la electrólisis de una solución ácida de latón (Cu + Zn) por ejemplo, esencialmente todo el cobre se deposita en el cátodo. Después los iones hidrógeno se reducen a hidrógeno gaseoso y ningún ion de zinc puede reducirse mientras la solución permanezca ácida.

En ciertas condiciones, sin embargo, el zinc (y varios otros metales relativamente abajo en la serie potenciométrica) puede electrolizarse de una solución. En estos casos es necesario usar una solución alcalina puesto que el potencial de descomposición del hidrógeno queda disminuido. El alto sobrepotencial para el desprendimiento del hidrógeno en el electrodo de zinc (resultante del depósito del zinc en el electrodo original de platino) es una ayuda en este proceso, ya que permite la reducción electrolítica de los iones de zinc sólo en soluciones moderadamente alcalinas.

**Ejemplo 2** ¿Cuál debe ser el valor del pH de una solución que es $2.0 \times 10^{-4}\,M$ en $Zn^{++}$ para que haya depósito del zinc? Suponga que el sobrepotencial sobre el zinc es de 0.30 volts.

*Solución*

Potenciales estándares: $Zn^{++}, Zn$ $\quad -0.763$ volt

$H^+, \frac{1}{2}H_2$ $\quad 0.000$ volt

$$-0.763 + \frac{0.0591}{2} \log (2.0 \times 10^{-4}) = 0.000 + \frac{0.0591}{2} \log [H^+] - 0.30$$

Despejando:

$$\log [H^+] = \frac{-0.763 - 0.109 + 0.30}{0.0591} = -9.68$$

$$pH = -\log [H^+] = 9.68 \qquad \textit{Resp.}$$

## 15-7 Electrólisis de potencial controlado

La separación electrolítica y el análisis de los metales con pequeñas diferencias en sus potenciales estándares puede realizarse a veces en condiciones de potencial controlado. En este proceso se usa un tercer electrodo que actúa como electrodo auxiliar de referencia. El potencial en el electrodo sobre el cual se está haciendo el depósito (electrodo de trabajo) puede medirse con respecto al electrodo auxiliar de referencia. Utilizando este potencial, es posible ajustar el potencial del electrodo de trabajo a un valor predeterminado ya sea manual o automáticamente. La electrólisis de potencial controlado puede usarse también para síntesis específicas o para cambiar el estado de oxidación de un compuesto electroactivo.

El flujo de corriente en una electrólisis de potencial controlado empezará a un nivel inicialmente alto y disminuirá como se indica en las ecuaciones

$$i_t = i_0 10^{-kt}$$

$$i_0 = \frac{nFACD}{\delta}$$

donde $i_0$ = corriente inicial

$i_t$ = corriente después del tiempo $t$

$k = 0.434\,DA/V\delta$, en $\text{min}^{-1}$ y depende del área $A$ del electrodo, del volumen $V$ de la solución, del espesor de la capa de difusión $\delta$ y del coeficiente de difusión $D$.

Frecuentemente es difícil saber cuándo es completa la separación. Sólo en teoría, la corriente debería caer a cero después que todas las especies electroactivas han reaccionado. Para aplicaciones prácticas, la electrólisis se continúa normalmente por un total de 10 tiempos medios [ un tiempo medio es el tiempo requerido para que la corriente inicial ($i_0$) se reduzca a la mitad de ese valor] o hasta que la corriente se reduzca al 0.1% de su valor inicial.

Integrando la corriente que pasa en una longitud de tiempo específica y suponiendo una eficiencia de corriente del 100%, se puede calcular la concentración de una sustancia electroactiva aun cuando no se deposite ni se pese subsecuentemente.

**Ejemplo 1** Se requiere separar por potencial controlado el depósito de una solución que contiene tanto cobre(II) como plata(I). (*a*) ¿A qué valor debe ajustarse el potencial si la concentración de cobre(II) es de $1.00 \times 10^{-3}$ $M$? (*b*) ¿Cuánto tiempo se requerirá para remover el 99.9% de la plata de una solución 0.01 $M$ en Ag(I), si $\delta = 1.0 \times 10^{-3}$ cm, $D = 5.0 \times 10^{-5}$ cm$^2$ s$^{-1}$, $V = 200$ ml y $A = 100$ cm$^2$?

*Solución*

$$Cu^{++} + 2e = Cu(s) \qquad E^0 = 0.337 \text{ volt}$$
$$Ag^+ + e = Ag(s) \qquad E^0 = 0.799 \text{ volt}$$

(*a*) El cobre comenzará a depositarse en el cátodo a un potencial de

$$E = 0.337 + \frac{0.0591}{2} \log 1.00 \times 10^{-3}$$

$$= 0.248 \text{ volts contra EEH (electrodo estándar de hidrógeno)}$$

El depósito de plata puede considerarse cuantitativamente completo cuando $[Ag^+] = 1.00 \times 10^{-5}$ $M$, el potencial del cátodo que se requiere para realizar ésta sería

$$E = 0.799 + \frac{0.059}{1} \log 1.00 \times 10^{-5}$$

$$= 0.503 \text{ volts contra EEH}$$

El potencial del cátodo debe ajustarse, por tanto, entre 0.30 y 0.40 volts contra EEH *Resp.*

$$(b)\ k = \frac{(0.434)(5.0 \times 10^{-5})(60)(100)}{(200)(1.00 \times 10^{-3})}$$

$$= 6.52 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$$

entonces

$$t_{1/2} = \frac{0.301}{k}$$

$$= 0.462 \text{ min}$$

Para depósito completo se requieren 10 tiempos medios, o sea, 4.62 min. *Resp.*

## PROBLEMAS

(Suponga 100% de eficiencia de corriente, a menos que se especifique otra cosa.)

*15-1. Una lámpara incandescente de 100 watts, 110 volts, se conecta en serie con una celda electrolítica de resistencia despreciable. ¿Qué peso de Cd podría depositarse de una solución por la corriente en 30 min?

*15-2. ¿Cuántos minutos se requerirán para que una corriente de 0.500 amp produzcan el depósito de 500 mg de plata, de una solución de $KNO_3$ sobre la base de una eficiencia de corriente del 80.0%?

*15-3. (*a*) ¿Cuántos culombios se requieren para depositar 0.1000 g de Co de una solución de sal de Co(II)? (*b*) ¿Cuántos amperes se requieren para depositar esa cantidad en 20 min 20 s? (*c*) ¿Cuántos g de Pd se depositarían bajo idénticas condiciones, de una solución de Pd(IV)?

*15-4. Con un potencial de 8.00 volts, ¿cuánta energía eléctrica se requiere teóricamente para depositar (*a*) 0.100 g de Au, (*b*) 0.100 g de Hg, de soluciones que contienen estos metales en su más alto estado de oxidación?

*15-5. Utilizando un electrodo rotatorio, se encontró que con una corriente de 17.0 amp a un potencial de 10.0 volts pueden depositarse 0.200 g de Pt en cinco minutos, de una solución de $K_2PtCl_6$. (*a*) ¿Cuánta energía eléctrica se utilizó por segundo? (*b*) ¿Qué cantidad de electricidad se usó? (*c*) ¿Cuál fue la eficiencia de la corriente?

*15-6. ¿Qué cantidad de electricidad se requiere para (*a*) el depósito electrolítico de 1.196 g de $PbO_2$, (*b*) la liberación de 0.800 g de $O_2$ gaseoso, (*c*) la liberación de 30.0 ml de $Cl_2$ (medido en seco bajo condiciones estándares)?

*15-7. ¿Por cuánto tiempo debe pasarse una corriente de 1.00 amp a través de una solución diluida de $H_2SO_4$ para liberar un volumen total de 600 ml de gas medido en seco y en condiciones estándares?

*15-8. Se disuelven cristales de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ y la solución se electroliza hasta que queda incolora. El cátodo gana 0.4290 g en peso. Si la solución se diluye ahora hasta tener 250 ml, (*a*) ¿cuál es la concentración molar en $H_2SO_4$? y (*b*) ¿cuál es la normalidad ácida de la solución?

*15-9. ¿Cuál sería la ganancia o pérdida en equivalentes gramo de $H^+$ por faraday en la electrólisis de una solución de $HNO_3$ en la cual el 80% de la corriente ocasiona la simple descomposición del $H_2O$ y el 20% va a la reacción, incluyendo la reducción de nitrato de $N_2$ en el cátodo y la liberación de $O_2$ en el ánodo?

*15-10. Una aleación está compuesta de 20.72% Pb y 79.28% Zn. Una muestra que pesa 1.000 g se disuelve en ácido y la solución se diluye hasta tener 1,000 ml. Una pipeta de 100 ml se titula con NaOH 0.1000 *N* y requiere 30.00 ml para neutralizar el ácido presente. Los 900 ml restantes se electrolizan bajo 2.00 amp por 5.00 min, y se deposita Pb como $PbO_2$. (*a*) ¿Cuántos ml de gas (en condiciones normales) se desprenden? (*b*) Si el volumen de la solución después de la electrólisis se completa de nuevo a 900 ml, ¿cuál sería la normalidad de la solución en ácido?

*15-11. Una corriente promedio de 0.5000 amp se pasa a través de una solución ácida diluida de una aleación que contiene 0.5000 g de Cu, 0.2000 g de Zn y 0.1000 g de Pb. Calcule la ganancia total teórica en acidez en términos de moles de $H_2SO_4$ (*a*) al final del depósito de $PbO_2$ en el ánodo, (*b*) al final del depósito de Cu en el cátodo, (*c*) después que la corriente se ha aplicado por 5.00 min más. (*d*) ¿Qué volumen de gas (seco, en condiciones estándares) se ha liberado durante el proceso completo?

*15-12. Una solución es 0.0010 *M* en $Ag^+$ y contiene iones áuricos ($Au^{3+}$). Despreciando los efectos del sobrepotencial, ¿aproximadamente a qué concentración de iones áuricos se depositarían los dos metales simultáneamente en la electrólisis?

*15-13. ¿Qué sobrepotencial de hidrógeno permitiría al Ni ser electrolizado de una solución que es 0.010 *M* en $Ni^{++}$ y 0.10 *M* en $H^+$?

*15-14. Una solución es 0.10 *M* en $Cd^{++}$ y 0.10 *M* en $H^+$. (*a*) ¿Cuál es la diferencia entre el potencial $Cd^{++}—Cd$ y el potencial $H^+—\frac{1}{2}H_2$? (*b*) A la solución se agregan suficiente $NH_3$ y $NH_4^+$ para convertir casi todo el $Cd^{++}$ en $Cd(NH_3)_4^{++}$ y para hacer la solución 0.10 *M* en $NH_3$ libre y 0.60 *M* en $NH_4^+$. Suponiendo que el volumen de la solución permanece constante, ¿cuál es la diferencia entre los dos potenciales?

*15-15. Una solución acuosa 0.020 *M* de $CdSO_4$ en $H_2SO_4$ 1.0 *M* se va a electrolizar entre electrodos de platino. Para compensar la caída de *IR* de la solución se requieren 0.10 volts; el sobrepotencial para la liberación de $O_2$ sobre platino es 0.20 volts. Suponiendo que el sobrepotencial y la caída de *IR* permanecen constantes, calcule el potencial que se requiere aplicar para la electrólisis (*a*) inicialmente, (*b*) después del 90.0% de depósito, (*c*) después del 99.0% de depósito y (*d*) después del 99.9% de depósito. (*e*) ¿Qué reacción se desarrolla en el ánodo?

*15-16. Para una celda particular, el sobrepotencial para la liberación de hidrógeno en el electrodo de cobre es —0.65 volts; el sobrepotencial para la liberación de oxígeno de una solución ácida con electrodo de platino es 0.40 volts. Si una solución acuosa de $CuSO_4$ 0.010 *M* a un pH = 1.0 se electroliza en esta celda, (*a*) ¿Qué potencial debe aplicarse para iniciar el depósito del cobre? (*b*) ¿Qué potencial debe aplicarse después que todo el cobre se deposita para electrolizar el agua? (Suponga que la caída de *IR* es despreciable y que la presión parcial del $O_2$ es 0.20 atm.)

*15-17. Dos metales en una mezcla de cobre y plata (como nitratos), ambos a 0.010 *M*, se deben separar electrolíticamente de una solución ácida con pH = 0.8. (*a*) ¿Qué elemento se depositará primero? (*b*) Qué potencial debe seleccionarse para asegurar el máximo depósito del elemento mencionado en (*a*), sin que se deposite más del 0.1% del otro elemento? (Suponga que los sobrepotenciales son despreciables y que la reacción en el ánodo es la oxidación del agua.)

*15-18. Una solución de nitrato de zinc $5.00 \times 10^{-3}$ *M* en ácido diluido debe analizarse electrogravimétricamente a potencial controlado. El oxígeno se produce en el ánodo. Suponga que su sobrepotencial es 0. (*a*) ¿Tendrá el pH de la solución algún efecto sobre el potencial de la celda que debe aplicarse? Si es así, ¿en qué forma? (*b*) Suponiendo la regulación apropiada de la solución (si es que se requiere), calcule el potencial del cátodo que debe usarse para asegurar un depósito del 99.9%. (*c*) Si $k = 1.50 \times 10^{-2}$ $min^{-1}$, ¿cuánto tardará en depositarse el 50.0% del Zn?

*15-19. En ciertas condiciones de operación para el análisis de una alícuota de 100 ml una solución de zinc por electrólisis de potencial controlado, se sabe que $k = 4.0 \times 10^{-1}\ \text{min}^{-1}$. Para una solución particular desconocida se encuentra que la corriente después de 90 s es de 0.50 amp. Calcule la concentración de zinc en la solución desconocida.

15-20. Suponiendo que el volumen de una solución en una celda electrolítica se mantiene a 125 ml y que la solución contiene inicialmente 144 miliequivalentes de ácido, 0.420 g de Cu, 0.200 g de Pb y 0.260 g de Zn, encuentre la normalidad en ácido (*a*) justamente después que ha pasado suficiente corriente para depositar todo el Pb como $PbO_2$ y suponiendo que ninguna otra reacción tiene lugar en el ánodo durante ese tiempo, (*b*) después que todo el Cu se ha depositado, (*c*) cuando la corriente de 1.80 amp se ha continuado por 30 min más. (*d*) Encuentre también el volumen total de gas (seco, en condiciones estándares) liberado durante la electrólisis completa.

15-21. Una corriente de 1.00 amp se pasa por 1.00 horas a través de una solución saturada de NaCl conectada en serie con un culombímetro de cobre consistente en electrodos de Cu sumergidos en una solución de $CuSO_4$. (*a*) Escriba las ecuaciones para las reacciones anódicas y catódicas que tienen lugar en las dos celdas. (*b*) Calcule el número de g de Cu depositado en el cátodo del culombímetro, (*c*) el número de litros de gas $Cl_2$ liberado (seco, en condiciones estándares), (*d*) el número de ml de HCl 0.100 *N* que se requieren para titular $\frac{1}{10}$ de la porción catódica de la celda de NaCl.

15-22. Un culombímetro de Cu, consistente en electrodos de Cu sumergidos en una solución de $CuSO_4$, se conecta en serie con una celda que contiene una solución concentrada de NaCl. Después que se pasa una corriente a través de las dos celdas por 50.0 min, se encuentra que se han disuelto 0.636 g de Cu del ánodo del culombímetro. (*a*) ¿Cuál es el amperaje promedio? (*b*) ¿Cuántos g de $NaClO_3$ podrían producirse del $Cl_2$ y del NaOH formados ($3Cl_2 + 6OH^- \longrightarrow ClO_3^- + 5Cl^- + 3H_2O$)?

15-23. ¿Qué peso de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ debe disolverse en $H_2O$ de manera que, después del depósito completo de Cu por electrólisis, se obtenga una solución equivalente a 100 ml de ácido 0.100 *N*?

15-24. Se disuelven en $H_2O$ cristales de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ que pesan 1.00 g y la solución se electroliza a 1.30 amp durante 20.0 min. (*a*) ¿Qué volumen de Cu se deposita? (*b*) ¿Qué volumen de gas (seco, en condiciones estándares se libera)? (*c*) Si la solución resultante se completa a 100.0 ml con $H_2O$, ¿cuál es su normalidad como ácido?

15-25. Se disuelven cristales de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ en agua y la solución se electroliza con una corriente de 0.600 amp. La electrólisis continúa por 5.00 min después que todo el Cu se ha depositado y se encuentra que se ha liberado un volumen total de gas de 62.5 ml, medido en seco, a 18° C y a 745 mm de presión. (*a*) ¿Qué peso de cristales se disolvieron? (Considere que todo el Cu se deposita antes de que se libere el $H_2$.) (*b*) ¿A cuántos ml de NaOH 0.100 *N* neutralizará la solución resultante?

15-26. Una solución de latón en $HNO_3$ contiene 1.10 g de Cu y 0.50 g de Zn y es 2.00 *N* en ácido. Se electroliza a 1.50 amp y el volumen se conserva a 100 ml. (*a*) Si toda la corriente se va al depósito del Cu en el cátodo, ¿cuál es la normalidad ácida de la solución cuando justamente todo el Cu se ha depositado? (*b*) ¿Cuál es la normalidad ácida de la solución si la corriente se continúa por 20.0 min más y el 40.0% de ella se va a la re-

ducción de iones nitrato a iones amonio? (*c*) ¿Cuánto tiempo antes que el ácido quede completamente destruido?

**15-27.** (*a*) Suponiendo que la electrólisis se descontinúa tan pronto como el Cu se ha depositado, encuentre el tiempo requerido, el volumen de gas liberado (seco, en condiciones estándares) y la ganancia en acidez en términos de milimoles de $H^+$ cuando 0.8000 g de latón (Cu + Pb + Zn) se electrolizan en $HNO_3$ diluido. El cátodo gana 0.6365 g; el ánodo gana 0.0240 g. Corriente = 0.900 amp. (*b*) Calcule la composición porcentual del latón.

**15-28.** Calcule la concentración mínima de $Zn^{++}$ que se requiere para el depósito de Zn en un electrodo de Zn, de una solución con un pH de 7.5, suponiendo que el sobrepotencial de H sobre el Zn es de 0.50 volts.

# 16 Titulaciones Potenciométricas

## 16-1 Titulaciones acidimétricas potenciométricas

En una titulación potenciométrica, los principios estudiados en el capítulo 6 se aplican de un modo práctico. Supóngase que una solución de ácido clorhídrico se va a titular potenciométricamente con una solución estándar de hidróxido de sodio. Aunque en la práctica se usa raras veces, un método teórico simple consiste en usar un electrodo de hidrógeno (consistente en un electrodo de platino recubierto con negro de platino sobre el cual se burbujea hidrógeno gaseoso puro) sumergido en la solución. Ésta es una semicelda. La otra semicelda es una celda de calomel. Ésta consiste en un tubo que contiene mercurio metálico en contacto con una solución saturada con cloruro mercuroso y generalmente 1 $M$ con respecto al cloruro, o bien, saturada con cloruro de potasio. Las dos semiceldas se conectan por medio de un tubo capilar lleno con solución de cloruro de potasio. La celda completa (suponiendo que se usa cloruro 1 $M$) se expresa como sigue:

$$\mathrm{Hg}(l)\,|\,\mathrm{Cl^-}(1\ M),\ \tfrac{1}{2}\mathrm{Hg_2Cl_2}(s)\,\|\,\mathrm{H^+}\,|\,\tfrac{1}{2}\mathrm{H_2}(1\ \mathrm{atm}),\ \mathrm{Pt}$$

A la semicelda de mercurio aquí expresada a veces se le denomina semicelda normal de calomel o "electrodo" normal de calomel. A 25° C su potencial es de +0.285 volts (véase la tabla 13, Apéndice). Cuando se usa KCl saturado (como es el caso en la mayoría de los instrumentos comerciales), el potencial es de +0.246 volts.

$$\tfrac{1}{2}\mathrm{Hg_2Cl_2}(s) + e \rightleftharpoons \mathrm{Hg}(l) + \mathrm{Cl^-}(1\ M)$$

$$E_1^0 = +0.285$$

$$\mathrm{H^+} + e \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}\mathrm{H_2}(1\ \mathrm{atm})$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0.0591}{1}\log\frac{[\mathrm{H^+}]}{(\mathrm{pres.\ H_2})^{1/2}}$$

$$= 0.00 + 0.0591\log[\mathrm{H^+}]$$

$$E = E_1 - E_2 = 0.285 - 0.0591 \log [H^+]$$

$$-\log [H^+] = pH = \frac{E - 0.285}{0.0591}$$

Midiendo la fem de la celda, el pH de la solución puede determinarse a partir de esta ecuación. Además, los pH de la solución pueden determinarse de la misma manera en puntos sucesivos durante la titulación y estos valores del pH graficarse contra las lecturas respectivas de la bureta. Se obtiene una curva similar a la *AA* de la figura 5, sección 11-16. El punto de máxima pendiente en la curva se encuentra bisecando la parte casi vertical de la curva de titulación y éste es el punto de equivalencia en la titulación. Por esto, la titulación es independiente de los indicadores de color, la titulación puede llevarse a cabo con éxito tanto en soluciones de color oscuro o turbias, como en incoloras. Graficando los resultados de las titulaciones potenciométricas de ácidos débiles, como el ácido acético, y de bases débiles, como el amoniaco, se obtienen curvas como la *CC* y la *DD* de la figura 5 y el pH en el punto de equivalencia o en cualquier otra fase de la titulación se puede encontrar rápidamente en cada caso.

**Ejemplo 1** Si en el punto de equivalencia durante la titulación de cierta solución de ácido acético, el pH = 9.10, ¿qué fem daría la celda hecha de esta solución, en contacto con un electrodo de hidrógeno y una semicelda normal de calomel?

*Solución*

$$pH = \frac{E - 0.285}{0.0591}$$

$$9.10 \times 0.0591 = E - 0.285$$

$$E = 0.823 \text{ volt} \qquad \textit{Resp.}$$

Las partes esenciales de un aparato simple para titulación potenciómetrica del tipo arriba descrito se muestra en forma diagramática en la figura 9.

## 16-2 Electrodo de quinhidrona

Hay disponibles varios sustitutos para el engorroso sistema del electrodo de hidrógeno. Entre estos sustitutos está el electrodo de quinhidrona. Éste consiste en algunos cristales de quinhidrona agregados directamente a la solución que va a titularse. Un alambre de platino sirve como el electrodo de medición o indicador y una celda de calomel se usa como la otra semicelda.

Cuando la quinhidrona se agrega al agua, una cantidad muy pequeña se disuelve y se disocia en una mezcla equimolecular de quinona, $C_6H_4O_2$, e hidroquinona, $C_6H_4O_2H_2$. Estas dos sustancias están en equilibrio una con respecto a la otra, como se muestra en la ecuación

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons C_6H_4O_2H_2$$

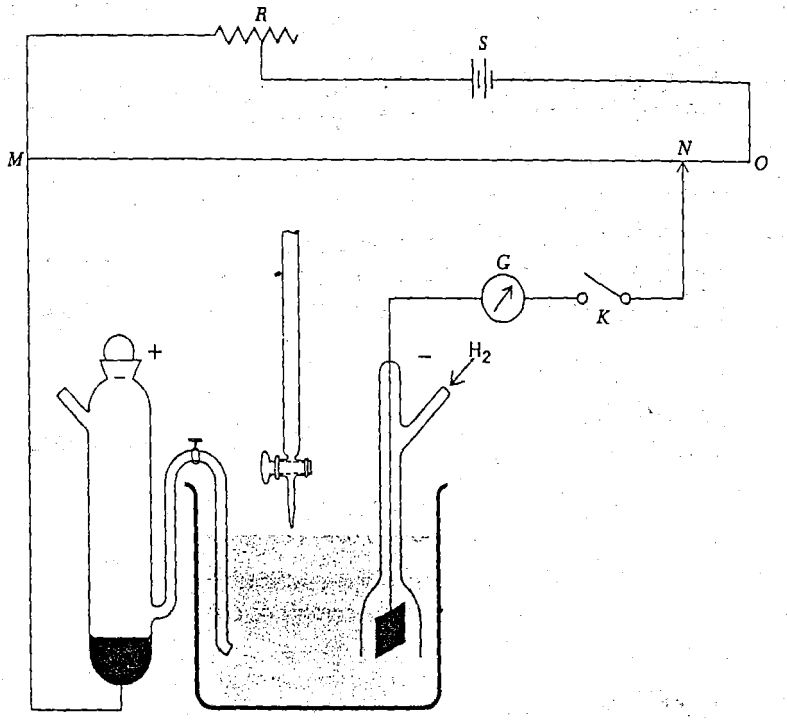



**Fig. 9 Esquema de un arreglo para titulación potenciométrica. ($R$ = reóstato; $S$ = batería; $MO$ = alambre deslizante; $G$ = galvanómetro; $K$ = interruptor. La posición de $N$ en el alambre deslizante se ajusta hasta que no fluye corriente a través del galvanómetro. La distancia $MN$ es, por tanto, una medida del voltaje.)**

El potencial de este electrodo es, por tanto, una función de la concentración de iones hidrógeno.

$$E = E^0 + \frac{0.0591}{2} \log \frac{[C_6H_4O_2][H^+]^2}{[C_6H_4O_2H_2]}$$

$$= E^0 + \frac{0.0591}{2} \log [H^+]^2$$

$$= +0.700 + 0.0591 \log [H^+] \qquad \text{a } 25°C$$

Usando una semicelda normal de calomel como semicelda de referencia se tiene

$$E_1 = +0.700 + 0.0591 \log [H^+] = +0.700 - 0.0591 \text{ pH}$$

$$E_2 = +0.285$$

$$E = E_1 - E_2 = +0.415 + 0.0591 \log [H^+]$$

$$\text{pH} = -\log [H^+] = \frac{0.415 - E}{0.0591}$$

En una titulación en la cual el electrodo de quinhidrona se usa con un electrodo normal de calomel como referencia, el valor de $E$ se vuelve cero alrededor de un pH = 7. En soluciones en donde el pH > 9, no pueden obtenerse valores correctos, ya que en tales soluciones alcalinas la relación de molaridad de 1:1 entre la quinona y la hidroquinona ya no se sostiene.

## 16-3 Electrodo de antimonio

Otro sustituto para el electrodo de hidrógeno gaseoso es el electrodo de antimonio. Éste consiste en antimonio metálico recubierto con óxido antimonioso. Aunque intervienen varios equilibrios, puede considerarse que el equilibrio principal es el siguiente:

$$\tfrac{1}{2}Sb_2O_3(s) + 3H^+ + 3e \rightleftharpoons Sb(s) + \tfrac{3}{2}H_2O$$

El potencial del electrodo es, por tanto, una función de la concentración de iones hidrógeno y se ha encontrado que es

$$E = +0.145 + 0.0591 \log [H^+] = +0.145 - 0.0591 \text{ pH}$$

El electrodo de antimonio-óxido de antimonio no es satisfactorio en presencia de cualquier sustancia que oxide al $Sb_2O_3$ o forme complejos con éste.

## 16-4 Electrodo de vidrio

Un electrodo de vidrio consiste en un bulbo de vidrio especial de paredes delgadas que contiene un electrodo y una solución estándar de referencia (usualmente plata-cloruro de plata y solución de HCl). El mecanismo exacto de este electrodo no se entiende por completo, pero los iones hidrógeno pueden moverse aparentemente hacia adentro y hacia afuera de la superficie del vidrio y el bulbo de vidrio parece así comportarse como una membrana semipermeable entre la solución de referencia y la solución que está siendo probada. Debido a la alta resistencia del bulbo es necesaria una amplificación electrónica de la corriente.

Debido a las variaciones en la composición del vidrio usado en el electrodo de vidrio y los cambios menores que ocurren a través de largos períodos, no puede darse una fórmula general para calcular los valores del pH con este tipo de electrodo.

La mayoría de los medidores de pH usan electrodos de vidrio y celdas de calomel en forma compacta y están construidos en tal forma, que los valores del pH y los voltajes pueden leerse directamente del instrumento.

## 16-5 Titulaciones ácido-base no acuosas

La acidez o basicidad en agua de muchos compuestos orgánicos es demasiado débil para permitir la titulación, debido a que el agua también puede actuar como un ácido o una base débiles. Si tales compuestos son solubles en un solvente no acuoso, a menudo se pueden titular de la misma manera que un ácido

o una base fuertes se titulan en agua. El sistema experimental se compone normalmente de un electrodo de vidrio como electrodo indicador y un electrodo de calomel o plata-cloruro de plata como semicelda de referencia. Aunque se han utilizado muchos titulantes, el ácido perclórico y (como bases) el metóxido de sodio, el aminoetóxido de sodio y bases cuaternarias son los que se han usado con más frecuencia.

Tanto en principio como en operación y por el tipo de datos obtenidos, la titulación no acuosa es similar a una titulación acidimétrica estándar. A menudo es muy importante evitar la presencia de agua, la cual en estas condiciones se comporta como otro soluto. También deben tomarse precauciones especiales para asegurarse de que el electrodo de vidrio está trabajando adecuadamente. El uso del término pH bajo estas condiciones es algo engañoso.

## 16-6 Titulaciones redox potenciométricas

El arreglo para la titulación potenciométrica de un agente oxidante o reductor es similar al de una titulación acidimétrica excepto en que un alambre de platino sirve como electrodo. Como semicelda secundaria se usa una semicelda de calomel.

Suponga una solución de sulfato ferroso que se titula con una solución estándar de sulfato cérico ($Fe^{++} + Ce^{4+} \longrightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$).* En todo el tiempo durante la titulación, hay un equilibrio entre los iones férricos y ferrosos ($Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{++}$) y entre los iones céricos y cerosos ($Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$). Antes del punto de equivalencia, las relaciones redox más fáciles de calcular son aquéllas entre los iones férricos y ferrosos; durante esta parte de la titulación, la celda puede representarse por

$$Pt|Fe^{3+}, Fe^{++}||Cl^-(1\ M), \tfrac{1}{2}Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$$

$$E = E_1 - E_2$$

$$= \left(+0.771 + \frac{0.0591}{1}\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{++}]}\right) - (+0.285)$$

$$= 0.486 + 0.0591\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{++}]}$$

Más allá del punto de equivalencia, las relaciones más fáciles de calcular son las existentes entre los iones céricos y los cerosos; durante esta parte de la titulación, la celda puede representarse por

$$Pt|Ce^{4+}, Ce^{3+}||Cl^-(1\ M), \tfrac{1}{2}Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$$

$$E = E_1 - E_2$$

$$= \left(+1.61 + \frac{0.0591}{1}\log\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}\right) - (+0.285)$$

$$= 1.32 + 0.0591\log\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

* La posibilidiad de la formación de iones complejos no se considera en este análisis. Véase la sección 6-3.)

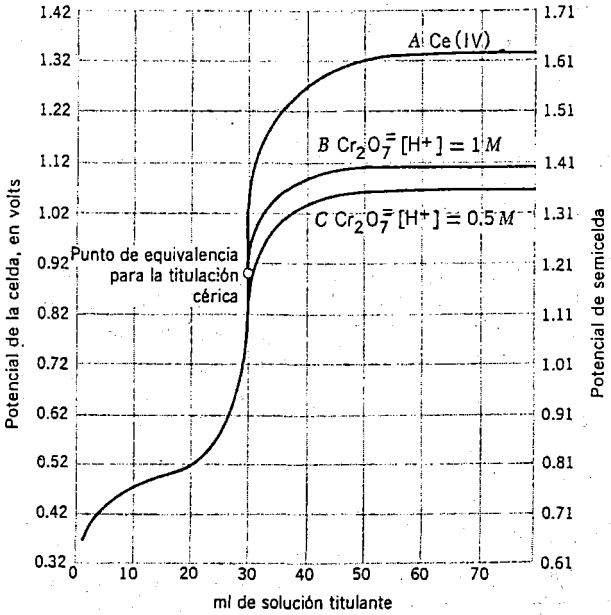



**Fig. 10. Titulación potenciométrica de 30 ml de $FeSO_4$ 0.10 *N*. Curva *A*: con $Ce(SO_4)_2$ 0.10 *N*. Curva *B*: con $K_2Cr_2O_7$ 0.10 *N*, $[H^+] = 1$ *M*. Curva *C*: con $K_2Cr_2O_7$ 0.10 *N*, $[H^+] = 0.5$ *M*. Se usa una semicelda normal de calomel como electrodo de referencia.**

La gráfica de una titulación típica de esta forma se muestra en la figura 10. Cuando se usa dicromato para la titulación del hierro, el potencial obtenido más allá del punto de equivalencia depende de la concentración de iones hidrógeno de la solución, puesto que en este caso el equilibrio predominante es $Cr_2O_7^= + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$, y

$$E_1 = +1.36 + \frac{0.0591}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^=][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

En todas las titulaciones de esta clase, cuando los potenciales se grafican contra volúmenes agregados de solución de titulación, el punto de equivalencia se encuentra bisecando la parte casi vertical de la curva.

Las titulaciones potenciométricas pueden aplicarse, por supuesto, a reacciones de oxidación distintas a las de cambio de iones ferrosos o férricos. La fem en el punto de equivalencia es diferente para reacciones diferentes, pero el cambio súbito en voltaje es común a todas las titulaciones factibles.

## 16-7 Potenciales de semicelda en el punto de equivalencia en titulaciones redox

En cualquier punto de una titulación redox, todos los constituyentes están en equilibrio y, por tanto, el potencial según se calcula de un sistema redox es el mismo

que el que se calcula de otro sistema redox. También es cierto que en el punto de equivalencia existe una simple relación estequiométrica entre las concentraciones de los productos de la reacción y entre las concentraciones de las pequeñas cantidades de reactivos y reactantes que permanecen sin accionar.

Considere la titulación hipotética simple de $A^{++}$ con $B^{3+}$ de acuerdo con la ecuación $A^{++} + B^{3+} \longrightarrow A^{3+} + B^{++}$, y suponga el potencial estándar de semicelda de $A^{3+} + e \rightleftharpoons A^{++}$ es $E_A$ y el de $B^{3+} + e \rightleftharpoons B^{++}$ es $E_B^0$. Entonces

$$E = E_A^0 + 0.0591 \log \frac{[A^{3+}]}{[A^{++}]}$$

$$E = E_B^0 + 0.0591 \log \frac{[B^{3+}]}{[B^{++}]}$$

Sumando,

$$2E = (E_A^0 + E_B^0) + 0.0591 \log \frac{[A^{3+}][B^{3+}]}{[A^{++}][B^{++}]}$$

Pero en el punto de equivalencia, $[A^{3+}] = [B^{++}]$ y $[A^{++}] = [B^{3+}]$ y el término fraccional se reduce a la unidad. Puesto que $\log 1 = 0$,

$$E = \frac{E_A^0 + E_B^0}{2}$$

El potencial de semicelda en el punto de equivalencia en una titulación de este tipo es, por tanto, la media algebraica de los potenciales estándares de semicelda de los dos sistemas redox incluidos. Una situación similar existe en cualquier titulación en donde ocurre una transferencia del mismo número de electrones en los dos sistemas redox.

En la titulación hipotética de $A^{++}$ con $B^{4+}$ para dar $A^{4+}$ y $B^{3+}$ ($A^{++} + 2B^{4+} \longrightarrow A^{4+} + 2B^{3+}$), hay un arreglo diferente, ya que

$$E = E_A^0 + \frac{0.0591}{2} \log \frac{[A^{4+}]}{[A^{++}]}$$

$$E = E_B^0 + 0.0591 \log \frac{[B^{4+}]}{[B^{3+}]}$$

Multiplicando la primera de éstas por 2 y sumando la segunda, se obtiene

$$3E = 2E_A^0 + E_B^0 + 0.0591 \log \frac{[A^{4+}][B^{4+}]}{[A^{3+}][B^{3+}]}$$

En el punto de equivalencia $[A^{4+}] = \frac{1}{2}[B^{3+}]$ y $[A^{++}] = \frac{1}{2}[B^{4+}]$ y aun así nuevamente el término fraccional se reduce a la unidad y su log es cero. Por lo tanto,

$$E = \frac{2E_A^0 + E_B^0}{3}$$

En general, en la titulación de A iones con B iones en los casos en donde $E^0_A$ es aplicable a $A_{oxid} + ae = A_{red}$ y $E^0_B$ es aplicable a $B_{oxid} + be = B_{red}$,

$$E = \frac{aE^0_A + bE^0_B}{a + b}$$

Cuando intervienen iones hidrógeno o iones hidroxilo en la ecuación de titulación, los cálculos se tornan ligeramente más complejos, como se muestra en el ejemplo siguiente.

**Ejemplo 1** ¿Cuál es el potencial de semicelda en el punto de equivalencia en la titulación de $Fe^{++}$ con $MnO_4^-$ en presencia de ácido, si en el punto de equivalencia el pH de la solución es 2.3?

*Solución*

$$5Fe^{++} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{++} + 4H_2O$$

$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{++} \qquad E^0_1 = +0.771$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{++} + 4H_2O \qquad E^0_2 = +1.51 \text{ cuando } [H^+] = 1.0\ M$$

$$(1)\quad E = E^0_1 + 0.0591 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{++}]}$$

$$(2)\quad E = E^0_2 + \frac{0.0591}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{++}]}$$

Multiplicando (2) por 5 y sumando (1),

$$6E = E^0_1 + 5E^0_2 + 0.0591 \log \frac{[Fe^{3+}][MnO_4^-][H^+]^8}{[Fe^{++}][Mn^{++}]}$$

pero en el punto de equivalencia, $[Fe^{3+}] = 5[Mn^{++}]$ y $[Fe^{++}] = 5[MnO_4^-]$, de manera que

$$E = \frac{E^0_1 + 5E^0_2}{6} + \frac{0.0591}{6} \log [H^+]^8$$

$$= \frac{E^0_1 + 5E^0_2}{6} - \frac{0.0591 \times 8}{6} \times \text{pH}$$

$$= \frac{+0.771 + 7.56}{6} - (0.079 \times 2.3)$$

$$= +1.21 \text{ volts} \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 2** Se diluyen treinta mililitros de $FeSO_4$ 0.10 $N$ hasta tener 100 ml y se titulan con $Ce(SO_4)_2$ 0.10 $N$. Se usa una semicelda normal de calomel. Calcule la fem de la celda cuando se han agregado los siguientes volúmenes de sulfato cérico: (*a*) 20 ml, (*b*) 30 ml, (*c*) 50 ml.

*Solución*

(*a*) Puesto que el punto de equivalencia se encuentra a los 30 ml de sulfato cérico, cuando se han agregado 20 ml, $\frac{2}{3}$ de los iones ferrosos se han oxidado

($Fe^{++} + Ce^{4+} \longrightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$). En ese punto, la relación de la concentración de los iones férricos formados a la de los iones ferrosos restantes es de 2:1.

$$E_1 = +0.771 + \frac{0.0591}{1} \log \frac{2}{1} = +0.789$$

$E_2 = +0.285$ semicelda de calomel

$E = E_1 - E_2 = 0.504$ volt *Resp.*

(*b*) En el punto en que se agregan los 30 ml de sulfato cérico se alcanza el punto de equivalencia. Esencialmente todos los iones ferrosos se han convertido en iones férricos y una cantidad equivalente de iones cerosos también se han formado. Despreciando la posible formación de iones complejos, el potencial de semicelda en el punto de equivalencia en este caso es la media algebraica entre los potenciales estándares de los férrico-ferrosos y de los cérico-cerosos:

$$E_1 = \frac{+0.771 + (+1.61)}{2} = +1.19$$

$E = (+1.19) - (+0.285) = 0.90$ volt *Resp.*

(*c*) Cuando se han agregado 50 ml de sulfato cérico 0.10 $N$ (= 5.0 miliequivalentes), hay 2.0 miliequivalentes de iones céricos en la solución (puesto que 3.0 miliequivalentes se han reducido a cerosos). La relación de $[Ce^{4+}]$:$[Ce^{3+}]$ es, por tanto, 2:3.

$$E_1 = +1.61 + \frac{0.0591}{1} \log \frac{2}{3} = +1.60$$

$E_2 = +0.285$ semicelda de calomel

$E = E_1 - E_2 = 1.32$ volts *Resp.*

**Ejemplo 3** En la titulación del ejemplo 2 anterior, calcule (*a*) la concentración teórica de iones céricos en el punto en donde se han agregado 20 ml de sulfato cérico y (*b*) la concentración teórica de iones ferrosos en el punto en que se han agregado 50 ml de sulfato cérico.

*Solución* En todos los puntos durante la titulación, el potencial del sistema férrico-ferroso es igual que el del sistema cérico-ceroso, puesto que estos cuatro iones metálicos están todos en equilibrio. Por tanto,

$$\left(+1.61 + \frac{0.0591}{1} \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}\right) = \left(+0.771 + \frac{0.0591}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{++}]}\right)$$

(*a*) En el punto en donde se han agregado 20 ml de sulfato cérico, el potencial del sistema férrico-ferroso es +0.789 volts [véase solución del ejemplo 2(*a*)]. Puesto que en este punto el volumen total de la solución es de 120 ml y $20 \times 0.10 = 2.0$ miliequivalentes de iones cerosos (= 2.0 milimoles) se han formado, la concentración de iones cerosos es $2.0/120 = 0.0167$ $M$.

$$\left(+1.61 + 0.0591 \log \frac{[Ce^{4+}]}{0.0167}\right) = +0.789$$

$[Ce^{4+}] = 2.2 \times 10^{-16}\ M$ *Resp.*

(*b*) En el punto en donde se han agregado 50 ml de sulfato cérico, el potencial del sistema cérico-ceroso es +1.60 volts [véase la solución del ejemplo 2 (*c*) anterior]. Puesto que en este punto el volumen total de la solución es de 150 ml y $30 \times 0.10 = 3.0$ miliequivalentes (= 3.0 milimoles) de iones férricos se han formado, la concentración de iones férricos es de $3.0/150 = 0.020\ M$.

$$+1.60 = \left(+0.771 + 0.0591 \log \frac{0.020}{[Fe^{++}]}\right)$$

$[Fe^{++}] = 1.8 \times 10^{-16}\ M$ . *Resp.*

## 16-8 Titulaciones potenciométricas por precipitación

El principio potenciométrico puede aplicarse a ciertas titulaciones por precipitación. Por ejemplo, en la titulación de iones de plata con iones haluro, la concentración de iones de plata cambia durante el desarrollo de la titulación. Utilizando un electrodo de plata y una semicelda de calomel, se tiene la celda

$Ag|Ag^+||Cl^-(1\ M), \frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$

$E_1 = +0.799 + 0.0591 \log [Ag^+]$

$E_2 = +0.285$ semicelda de calomel

$E = E_1 - E_2 = +0.514 + 0.0591 \log [Ag^+]$

La gráfica de una titulación de este tipo muestra una inflexión en el punto de equivalencia como en los casos de titulaciones acidimétricas y de titulaciones redox.

La titulación inversa de un haluro con una solución estándar de $AgNO_3$ (y con un electrodo de plata y semicelda de calomel) es en principio la misma. Si se titulan 100 ml de solución de KBr 0.025 *N* con $AgNO_3$ 0.100 *N*, al principio de la titulación, cuando un precipitado de AgBr justamente se ha comenzado a formar $[Br^-] = 0.0250\ M$ y puesto que el producto de solubilidad del AgBr es $5.0 \times 10^{-13}$, $[Ag^+] = \dfrac{5.0 \times 10^{-13}}{0.0250} = 2.00 \times 10^{-11}$.

$$E = [+0.799 + 0.0591 \log (2.00 \times 10^{-11})] - (+0.825)$$
$$= +0.118 \text{ volt}$$

En el punto de equivalencia $[Ag^+] = \sqrt{5.00 \times 10^{-13}} = 7.07 \times 10^{-7}$,

$$E = [+0.799 + 0.0591 \log (7.07 \times 10^{-7})] - (+0.285)$$
$$= +0.150 \text{ volt}$$

En el punto en donde se han agregado 30.00 ml de $AgNO_3$ (esto es, 5.00 ml después del punto de equivalencia), $[Ag^+] = \dfrac{5.00 \times 0.100}{125} = 4.00 \times 10^{-3}$.

$$E = [+0.799 + 0.0591 \log (4.00 \times 10^{-3})] - (+0.285)$$
$$= +0.372 \text{ volt}$$

Graficando éstos y otros determinados puntos similares contra lecturas de bureta, se obtiene una curva similar en apariencia general a una de las que se muestran en la figura 10.

## 16-9 Electrodos de iones específicos

En años recientes se ha desarrollado una serie de electrodos, los cuales son sensibles a iones específicos o a ciertas clases de iones (tanto cationes como aniones). Las membranas se hacen frecuentemente de polímeros de iones intercambiables o de un metal o compuesto metálico depositado en un medio inerte, como hule de silicón o parafina y usualmente contiene una cantidad considerable del ion considerado. También se han introducido cristales absorbentes de tierras raras, para el análisis de algunos iones. Como con los electrodos de vidrio, el electrodo sensible a los iones está compuesto en general de un electro do apropiado de referencia y de una solución interna además de la membrana Aunque el mecanismo exacto de su operación no se conoce por completo los electrodos sensibles a los iones cada vez se utilizan más, particularmente donde se sabe que iones similares están ausentes. Así como se sabe que el electrodo de vidrio tiene un "error en sodio", los electrodos sensibles a los iones son simplemente más sensibles a iones específicos que a iones similares, por factores que van de 50 a 10,000.

La aplicación de los electrodos sensibles a los iones difiere de la de los electrodos de vidrio en que es más frecuentemente necesario preparar curvas de calibración para la medición potenciométrica de la actividad de los iones Además, muchos electrodos sensibles a los iones son dependientes del pH. En general hay una relación lineal entre el voltaje y el logaritmo de la actividad del ion. La región lineal en general cubre de cuatro a seis órdenes de magnitud con la concentración mínima detectable en la región de $10^{-5}$ a $10^{-9}$ $M$, según el ion. Por el contrario, así como con el electrodo de vidrio, es posible utilizar un electrodo sensible a los iones como un indicador para la titulación potenciométrica de un ion específico o de una clase de iones.

### PROBLEMAS

(A menos que se especifique otra cosa, en los siguientes problemas se supone que la temperatura es de 25 °C y que se usa una semicelda de calomel con un potencial de +0.285 volts.)

*16-1. Una celda que contiene una solución alcalina con electrodos de calomel-hidrogenogaseoso tiene una fem de 0.825 volts. (*a*) ¿Cuál es el pH? y (*b*) ¿cuál es la concentración de iones hidroxilo de la solución?

*16-2. Cierta solución de ácido es $3.60 \times 10^{-3}$ $M$ en iones $H^+$. (*a*) ¿Cuál es el valor del pOH? (*b*) Con electrodos de calomel-hidrogenogaseoso, ¿qué fem puede obtenerse?

*16-3. (*a*) Con electrodos de calomel-quinhidrona, ¿aproximadamente qué fem podría obtenerse con una solución de ácido acético 0.500 $N$ (constante de ionización = $1.86 \times$

$10^{-5}$)? (*b*) ¿Qué fem podría obtenerse de la misma solución con un mol adicional de ion acetato por 500 ml?

*16-4. Con electrodos de calomel-quinhidrona, una solución 0.100 *M* de cierto ácido monobásico de una fem de 275 mv, (*a*) ¿cuál es aproximadamente la constante de ionización del ácido? (*b*) ¿Qué fem podría obtenerse si se sustituye el electrodo de quinhidrona por uno de antimonio?

*16-5. ¿Cuál es la concentración en iones $OH^-$ de una solución que con electrodos de calomel-quinhidrona da una fem de cero?

*16-6. En la titulación de una base débil como el $NH_3$ con un ácido fuerte como el HCl, utilizando un electrodo de hidrógeno gaseoso y una semicelda de calomel, ¿qué relación numérica existe entre la fem *E* y la constante de ionización $K_b$ de la base en el punto de la titulación que se encuentra a la mitad del punto de equivalencia?

*16-7. Si fuese posible la titulación potenciométrica de una solución de $Sn^{++}$ con $Ce^{4+}$, ¿cuál sería la fem del circuito en el punto de equivalencia? Se usa semicelda estándar de calomel. Supóngase que no se forman iones complejos.

*16-8. Calcule el potencial que puede obtenerse de la celda que se hace conectando la semicelda

$Pt|Sn^{4+}(0.00100\ M), Sn^{++}(0.0600\ M)$

con una semicelda de calomel.

*16-9. Grafique los siguientes valores de mv contra ml de NaOH 0.100 *N* en la titulación potenciométrica de 2.50 g de una solución acuosa (gravedad específica 1.050) de un ácido monobásico débil después de la dilución de la solución a un volumen apropiado. Se utilizaron un electrodo de gas y una semicelda de calomel 0.00 ml = 416 mv; 1.00 ml = 482; 2.00 ml = 511; 4.00 ml = 543; 7.00 ml = 570; 10.00 ml = 591; 12.00 ml = 606; 14.00 ml = 635; 15.00 ml = 661; 15.50 ml = 700; 15.60 ml = 750; 15.70 ml = 790; 15.80 ml = 845; 16.00 ml = 873; 17.00 ml = 912; 18.00 ml = 931; 20.00 ml = 952; 24.00 ml = 977; 28.00 ml = 988.

(*a*) ¿A qué volumen de NaOH la solución se neutraliza? (*b*) ¿Qué volumen de NaOH corresponde al punto de equivalencia? (*c*) ¿Cuál es el pH en el punto de equivalencia? (*d*) ¿Cuál es la lectura del voltímetro en el punto a la mitad del punto de equivalencia? (*e*) ¿Cuál es, por tanto, la constante de ionización del ácido? (*f*) ¿Cuál es la acidez de la solución original sin diluir expresada como normalidad y (*g*) como porcentaje en peso del hidrógeno total disponible?

*16-10. Una muestra que pesa 0.800 g formada por $Na_2CO_3$ mezclada con materia inerte y ya sea NaOH o $NaHCO_3$. Se disuelve y se titula con HCl 0.500 *N* usando un medidor de pH equipado con un electrodo de vidrio y una semicelda de calomel (con KCl *saturado*). Se obtuvieron las siguientes lecturas de pH para los volúmenes correspondientes de HCl: 0.00 ml = pH 11.60; 2.00 ml = 11.48; 4.00 ml = 11.16; 5.00 ml = 10.80; 5.50 ml = 10.48; 6.00 ml = 10.00; 6.50 ml = 8.98; 7.00 ml = 8.53; 8.00 ml = 8.11; 10.00 ml = 7.71; 12.00 ml = 7.52; 14.00 ml = 7.22; 16.00 ml = 6.88; 17.00 ml = 6.58; 17.50 ml = 6.30; 18.00 ml = 4.50; 18.50 ml = 2.95; 19.00 ml = 2.55; 20.00 ml = 2.11; 24.00 ml = 1.40.

(*a*) Trace la curva de titulación y determine de ella la composición de la muestra (véase la sección 11-19). (*b*) Otra muestra consistente en partes iguales en peso de

$Na_2CO_3$ y NaOH se disuelve y se titula como antes. Se encuentra que el segundo punto de equivalencia es idéntico en valor pH y en lectura de bureta que uno de los puntos obtenidos en la titulación de la primera muestra. Superponga sobre la primera gráfica la curva de titulación que se aproximaría a la de la segunda titulación. (*c*) ¿Qué lectura en el voltímetro se obtendría en el punto neutral si se usara un electrodo de antimonio y una semicelda de calomel similar al mencionado?

*16-11. Una muestra de ácido fórmico, HCOOH, se disuelve en agua y se titula potenciométricamente con NaOH 0.400 *N* (electrodos de calomel-quinhidrona). Se obtuvieron los siguientes valores en ml y los mv correspondientes: 0.00 ml = 273 mv; 2.50 ml = 242; 5.00 ml = 233; 10.00 ml = 226; 20.00 ml = 205; 25.00 ml = 177; 30.00 ml = 110; 31.50 ml = 60; 32.50 ml = −75; 33.00 ml = −150. Trace la curva y note que el punto de máxima pendiente se encuentra a −75 mv. Extrapole la curva y determine de ella (*a*) el pH aproximado de la solución a 40.00 ml de NaOH, (*b*) el pH en el punto de equivalencia, (*c*) el pH a los 16.25 ml y a partir de éste la constante de ionización *Ka* del ácido fórmico, (*d*) la concentración de iones hidrógeno al inicio de la titulación y a partir de ella y del valor *Ka* mencionado, la concentración molar inicial del ácido fórmico en la solución, (*e*) el número de gramos de HCOOH presentes en la solución original.

*16-12. Se hace una celda con un alambre de Pt sumergido en una solución de iones cerosos y céricos y una semicelda de calomel. Se obtiene una fem de 1,425 mv. Encuentre la relación de la concentración de iones Ce(IV) a la de iones Ce(III) en la solución.

*16-13. En la titulación potenciométrica de 20.0 ml de $Ce(SO_4)_2$ 0.100 *N* (diluidos con $H_2O$ hasta tener 200 ml) con $FeSO_4$ 0.100 *N*, ¿cuál es la fem del circuito (*a*) en el punto en el cual se han agregado 5.0 ml del $FeSO_4$, (*b*) en el punto en que se han agregado 25.0 ml del $FeSO_4$? (*c*) ¿Cuál es la concentración de los iones ferrosos en el primer punto y (*d*) ¿cuál es la concentración de iones Ce(IV) en el último punto?

*16-14. Una muestra de limonita que pesa 0.350 g se disuelve en HCl y los iones férricos se reducen por medio de un ligero exceso de $SnCl_2$. Sin retirar el exceso de iones estannosos, la solución se titula potenciométricamente con $K_2Cr_2O_7$ 0.100 *N* (electrodos de Pt-calomel). Grafique los siguientes valores de ml de dicromato contra los mv correspondientes y de la gráfica encuentre el porcentaje aproximado de $Fe_2O_3$ en la limonita. Los iones estannosos se oxidan con el dicromato primero. 0.0 ml = 190 mv; 1.00 ml = 218; 2.00 ml = 223; 3.00 ml = 240; 4.00 ml = 325; 5.00 ml = 342; 6.00 ml = 350; 9.00 ml = 363; 15.0 ml = 382; 20.0 ml = 388; 25.0 ml = 393; 30.0 ml = 417; 32.0 ml = 450; 34.0 ml = 510; 35.0 ml = 570; 36.0 ml = 910; 37.0 ml = 1 100; 39.0 ml = 1,155; 45.0 ml = 1 217; 50.0 ml = 1 229.

*16-15. Calcule la lectura del voltímetro en el punto de equivalencia en la titulación potenciométrica de iones estannosos con iones céricos ($Sn^{++} + 2Ce^{4+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2Ce^{3+}$). Se utiliza una semicelda normal de calomel.

*16-16. De los potenciales estándares dados en el Apéndice calcule el potencial electródico en el punto de equivalencia de la titulación de As(III) con $KMnO_4$ ($5HAsO_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ + 2H_2O \longrightarrow 5H_3AsO_4 + 2Mn^{++}$). Suponga que, en el punto de equivalencia, la concentración de iones hidrógeno es de $1.00 \times 10^{-2}$.

*16-17. Encuentre la lectura del voltímetro en el punto de equivalencia de la titulación potenciométrica de $Sn^{++}$ con $KMnO_4$ (para dar $Sn^{4+}$ y $Mn^{++}$) usando una semicelda normal de calomel. Suponga que la solución tiene un pH de 2.00 en el punto de equivalencia.

*16-18. En la titulación potenciométrica (electrodo de Pt, semicelda de calomel) de cierta solución de $KMnO_4$ con $FeSO_4$ en presencia de ácido, el pH de la solución es 1.00 en el punto a la mitad del punto de equivalencia. (*a*) ¿Cuál es la fem del circuito en este punto? (*b*) ¿Cuál es el voltaje del circuito en el punto al 50% más allá del punto de equivalencia?

*16-19. ¿Qué fem producirá el circuito consistente en una semicelda de calomel y cada una de las soluciones siguientes: (*a*) una solución 0.010 *M* de un ácido monobásico que tiene una constante de ionización de $1.0 \times 10^{-4}$ (electrodo de quinhidrona), (*b*) una solución 0.010 *M* de $Ce(SO_4)_2$ que ha sido filtrada con $FeSO_4$ a un punto a $\frac{1}{5}$ del punto de equivalencia (electrodo de Pt), (*c*) una solución estándar de AgBr (electrodo de Ag), (*d*) una solución saturada de $Ag_2CrO_4$ (electrodo de Ag). Use los productos de solubilidad dadas en el Apéndice.

*16-20. Una pipeta de 25 ml de $AgNO_3$ 0.200 *N* se diluye hasta tener 250 ml y se titula potenciométricamente con KBr 0.200 *N* (electrodo de Ag, semicelda de calomel). Suponiendo que la solubilidad molar del AgBr es de $5.9 \times 10^{-7}$ calcule el valor de $E_{Ag} - E_{cal}$ (*a*) al inicio de la titulación, (*b*) en el punto de equivalencia, (*c*) después de que se han agregado 26.0 ml del KBr.

*16-21. Una pipeta de 25 ml de KCl 0.100 *N* se diluye hasta tener 100 ml y se titula potenciométricamente con $AgNO_3$ 0.100 *N* (electrodo de Ag, semicelda normal de calomel). Determine el voltaje del circuito en los siguientes puntos de la titulación: (*a*) al inicio de la titulación cuando justamente se empieza a formar un precipitado de AgCl, (*b*) cuando se han agregado 15.00 ml del $AgNO_3$, (*c*) en el punto de equivalencia, (*d*) cuando se han agregado 35.00 ml del $AgNO_3$. Muestre la forma general de la curva de titulación (producto de solubilidad del AgCl = $1.0 \times 10^{-10}$).

*16-22. Una muestra de 0.250 g, que contiene una base débil (peso molecular = 110), se disolvió en 100 ml de ácido acético glacial y se tituló con $HClO_4$ 0.100 *N*. Se requirieron 4.50 ml para alcanzar el único punto de inflexión en la curva de titulación. Calcule el porcentaje de la base en la muestra.

*16-23. Una mezcla contiene dos ácidos orgánicos débiles, A (peso molecular = 84) y B (peso molecular = 140) junto con materia inerte. Una muestra que pesa 0.100 g se disuelve en 200 ml de un solvente no acuoso. Una porción alícuota de 100 ml se tituló con aminoetóxido de sodio ($5.00 \times 10^{-2}$ *M*). Los puntos de equivalencia se indicaron a 7.5 y a 10.5 ml. Calcule el porcentaje de cada ácido en la mezcla suponiendo que el ácido B es dibásico.

*16-24. Varios químicos han descrito el análisis de cationes monovalentes con un procedimiento de titulación en el cual se emplean borotetrafenilo de calcio y un electrodo sensible a los iones como electrodo indicador. Una muestra de 0.100 g que contiene cesio se disuelve en 250 ml de agua y esta solución se titula con una solución de borotetrafenilo de calcio 0.050 *N*, lo cual requiere 14.0 ml para alcanzar el punto de equivalencia. ¿Cuál es el porcentaje de cesio en la muestra?

*16-25. Con cierto electrodo se encuentra que el comportamiento para el ion fluoruro es lineal de $10^{-5}$ a $10^{-1}$ *M*. Dos soluciones de calibración del fluoruro, que son $1.0 \times 10^{-2}$ y $1.0 \times 10^{-4}$ *M*, dan lecturas de −350 y −50 mv, respectivamente. Exprese la concentración de iones fluoruro de una solución desconocida en p.p.m. si la misma da una lectura de −100 mv utilizando el mismo sistema.

*16-26. Cierta solución de NaOH es $5.20 \times 10^{-4}$ *M* en iones $OH^-$. Con un electrodo de hidrógeno gaseoso y semicelda de calomel, ¿qué fem se obtendría?

16-27. Se preparan dos soluciones y con electrodos de calomel-quinhidrona se tiene una lectura en el voltímetro de 100 mv en el caso de una solución. La lectura también es de 100 mv en el caso de la otra solución cuando se invierten las conexiones de los electrodos. (*a*) ¿Cuáles son los pH de las dos soluciones? (*b*) ¿Cuál sería la concentración de iones hidroxilo si se hubiese usado una semicelda saturada de KCl calomel y las lecturas fuesen las mismas que las indicadas?

16-28. Cierto ácido monobásico tiene una constante de ionización de $2.0 \times 10^{-5}$. Se diluyen 30.0 ml de una solución 0.300 *N* hasta tener 200 ml y se titulan con NaOH 0.200 *N*. Con una semicelda normal de calomel en cada caso, (*a*) ¿cuál sería la lectura del pH de un medidor de pH (electrodo de vidrio) al principio de la titulación?, (*b*) ¿cuál sería la lectura en el voltímetro en el punto en que se han agregado 10.00 ml de NaOH (electrodo de quinhidrona)?, (*c*) ¿cuál sería la lectura del voltímetro en el punto de equivalencia (electrodo de antimonio)?, *d*) ¿cuál sería la lectura del voltímetro en el punto en que se han agregado 50.00 ml del NaOH (electrodo de hidrógeno gaseoso)?

16-29. Con electrodos de hidrógeno gaseoso-calomel, una solución 0.0100 *M* de cierta base monoácida da una fem de 946 mv. (*a*) ¿Cuál es la constante de ionización aproximada de la base? (*b*) ¿Qué fem se obtendría si se introdujeran en la solución 2.00 moles/l de cationes comunes a la base? (*c*) Si la base no regulada se titulase con ácido, ¿cuál sería el pH en el punto de la titulación a la mitad del punto de equivalencia?

16-30. Grafique los valores que muestran la relación entre los valores mv y pH (*a*) cuando se usan electrodos normales de calomel-hidrógeno, (*b*) cuando se usan electrodos de calomel-quinhidrona. Incluya el intervalo comprendido entre un pH = 14 y un pH = −2.

16-31. En la titulación potenciométrica de un ácido monobásico débil con una base fuerte (electrodo de hidrógeno gaseoso, semicelda de calomel), ¿qué relación numérica existe entre la fem *E* y la constante de ionización *Ka* del ácido en el punto de la titulación que está a la mitad del punto de equivalencia?

16-32. En la titulación potenciométrica de 60.0 ml de sulfato ferroso 0.100 *N* (diluido con $H_2O$ hasta tener 250 ml) con sulfato cérico 0.200 *N*, ¿cuál será la lectura del voltaje (*a*) después que se han agregado 10.0 ml de sulfato cérico, (*b*) después que se han agregado 30.0 ml de sulfato cérico, (*c*) después que se han agregado 45.0 ml del mismo? ¿Cuál es la concentración de iones ferrosos en este último punto?

16-33. Una solución acuosa de una base débil del tipo general ROH (donde R representa un radical orgánico) tiene una gravedad específica de 1.080. Una muestra de 5.00 ml se diluye hasta tener 250 ml aproximadamente y se titula potenciométricamente con HCl 0.150 *N* (electrodo de hidrógeno gaseoso, semicelda de calomel). De los siguientes datos que muestran el número de mv correspondientes al número de ml de ácido, grafique la curva de titulaciones y determine lo siguiente: (*a*) lectura de la bureta en el punto de equivalencia, (*b*) lectura de la bureta en el punto de neutralidad, (*c*) pH en el punto de equivalencia, (*d*) lectura del voltímetro en el momento de la titulación a la mitad del punto de equivalencia, (*e*) constante de ionización de la base, (*f*) normalidad como base de la solución original sin diluir, (*g*) basicidad de la solución original sin diluir expresada como porcentaje en peso de los iones hidroxilo totales disponibles.

0.00 ml = 982 mv; 1.00 ml = 921; 2.00 ml = 883; 4.00 ml = 837; 8.00 ml = 796; 12.00 ml = 763; 16.00 ml = 718; 17.00 ml = 694; 17.40 ml = 678; 17.80 ml = 657; 18.00 ml = 589; 18.20 ml = 517; 18.60 ml = 492; 19.00 ml = 477; 20.00 ml = 455; 24.00 ml = 420; 28.00 ml = 404.

**16-34.** Una muestra que pesa 0.500 g consta de $Na_2CO_3$ mezclado con materia inerte y además uno de los dos compuestos NaOH o $NaHCO_3$. Se disuelve y se titula con HCl 0.400 *N* usando un medidor de pH equipado con un electrodo de vidrio y una semicelda de calomel (con KCl *saturado*). Se obtuvieron las siguientes lecturas del pH para los correspondientes volúmenes de HCl: 0.00 ml = pH 12.80; 3.00 ml = 12.62; 6.00 ml = 12.42; 9.00 ml = 12.20; 12.00 ml = 11.90; 15.00 ml = 11.43; 16.00 ml = 10.95; 17.00 ml = 9.40; 18.00 ml = 7.31; 19.00 ml = 6.90; 20.00 ml = 6.73; 21.00 ml = 6.59; 21.50 ml = 6.37; 22.00 ml = 4.50; 22.50 ml = 2.80; 23.00 ml = 2.60; 24.00 ml = 2.37; 26.00 ml = 1.98; 28.00 ml = 1.72; 30.00 ml = 1.56.

(*a*) Dibuje la curva de titulación y a partir de ella determine la composición porcentual de la muestra (véase la sección 11-19). (*b*) Otra muestra consistente en partes iguales en peso de $NaHCO_3$ y $Na_2CO_3$ se disuelve y se titula como antes. Se encuentra que el segundo punto de equivalencia es idéntico en valor pH y en lectura de bureta a uno de los que se obtuvieron en la titulación de la primera muestra. Superponga en la primera gráfica la curva de titulación que se aproximara a la de la segunda titulación, (*c*) ¿Qué lectura en el voltímetro se obtendría al inicio de la primera titulación si se usara un electrodo de antimonio y una semicelda de calomel similar a la mencionada?

**16-35.** Exprese el potencial del electrodo en el punto de equivalencia de la titulación hipotética de $A^+$ con $B^{4+}$ ($2A^+ + 3B^{4+} \longrightarrow 2A^{4+} + 3B^{++}$) suponiendo que el potencial estándar de $A^{4+} + 3e = A^+$ es de $E^0_A$ y el de $B^{4+} + 2e = B^{++}$ es de $E^0_B$.

**16-36.** De los valores del electrodo estándar calcule el potencial electródico en el punto de equivalencia de la titulación representada por la ecuación $5H_2SO_3 + 2MnO_4^- \longrightarrow 5SO_4^= + 2Mn^{++} + 4H^+ + 3H_2O$. Suponga que el pH de la solución es de 2.50 en el punto de equivalencia.

**16-37.** Suponga que en el punto de equivalencia de la titulación de $A^{++}$ con $B^{4+}$ (para dar $A^{4+}$ y $B^{3+}$) el 99.9% de $A^{++}$ se ha oxidado. Calcule (*a*) el valor numérico de la constante de equilibrio de la reacción, (*b*) la diferencia entre el potencial estándar de $A^{3+}-A^{++}$ y de $B^{4+}-B^{++}$, y (*c*) la lectura del voltímetro en el punto de equivalencia de la titulación potenciométrica de $A^{++}$ con $B^{4+}$, usando un electrodo normal de calomel y dado que el potencial estándar de $A^{4+}-A^{++}$ es de +0.20 volts.

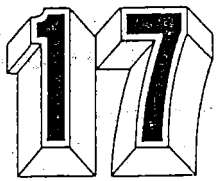
**16-38.** Grafique los siguientes valores de ml contra mv en la titulación potenciométrica de 40.0 ml de $H_3PO_4$ 0.213 *N* diluido con agua hasta tener 200 ml y titulado con NaOH 0.200 *N* (electrodo de hidrógeno gaseoso, semicelda de calomel): 0.0 ml = 300 mv; 5.0 ml = 315; 10.0 ml = 350; 13.0 ml = 385; 13.8 ml = 405; 14.0 ml = 415; 14.2 ml = 450; 14.4 ml = 525; 14.8 ml = 555; 15.5 ml = 566; 17.0 ml = 580; 20.2 ml = 603. Complete la curva de titulación, suponiendo que se sabe que la segunda inflexión tiene lugar a 750 mv. (*a*) Encuentre los valores pH a los cuales ocurren el primero y segundo hidrógenos del $H_3PO_4$. (*b*) Encuentre también el número de g de $P_2O_5$ combinado, presentes en la solución original.

**16-39.** El Cr contenido en 5.00 g de acero se oxida a dicromato y después se titula potenciométricamente con $FeSO_4$ 0.104 *N* en presencia de ácido. (*a*) Muestre la aparien-

cia general de la curva de titulación. (*b*) Si el punto de máxima pendiente de la curva se encuentra cuando se han agregado 8.80 ml de $FeSO_4$, encuentre el porcentaje de Cr en el acero. (*c*) Si en el punto en que se han agregado 4.40 ml de $FeSO_4$, la concentración de iones $H^+$ de la solución es 0.10 *M*, calcule el voltaje del circuito en ese punto.

16-40. Una solución consistente en 30.0 ml de KI 0.100 *N* se diluye hasta tener 100 ml y se titula potenciométricamente con $AgNO_3$ 0.100 *N* (electrodo de plata, semicelda de calomel). Determine el voltaje del circuito en los siguientes puntos de la titulación y muestre la forma general de la curva de titulación: (*a*) al inicio de la titulación, cuando el AgI justamente se empieza a formar; (*b*) a la mitad del punto de equivalencia, (*c*) en el punto en que se han agregado 50.0 ml del $AgNO_3$ (producto de solubilidad del AgI $= 1.0 \times 10^{-16}$).

16-41. Esquematice las curvas probables para las siguientes titulaciones: (*a*) la titulación de anilina disuelta en ácido acético glacial con ácido perclórico; (*b*) la titulación del trinitrofenol en metanol con hidróxido de tetrabutilamonio; (*c*) la titulación del ácido sulfúrico en ácido acético glacial con metóxido de sodio; (*d*) la titulación de una mezcla de piridina y butilamina en ácido acético glacial con ácido perclórico.



# Titulaciones Conductométricas

## 17-1 Conductancia

Cuando los ácidos fuertes, las bases fuertes y la mayoría de las sales se disuelven en un volumen relativamente grande de agua, se disocian prácticamente en forma completa en iones. Estos iones son capaces de transportar electricidad y a ellos se debe que las soluciones sean buenas conductoras de la corriente eléctrica. La *conductancia* de una solución es el recíproco de su resistencia eléctrica y se expresa en *ohms recíprocos* (*ohms*$^{-1}$) o *mhos*.

La *conductancia específica* de una solución es la conductancia de un cubo de la misma de un centímetro por lado. La conductancia específica a 25° C del HCl 0.100 $N$ es de 0.0394 ohms$^{-1}$. La conductancia específica del HCl 0.0100 $N$ es de 0.00401 ohms$^{-1}$.

La *conductancia equivalente* de una solución es la que contiene el peso equivalente gramo de electrólito disuelto, entre electrodos con una separación de un centímetro. Por tanto, es numéricamente igual que el producto de la conductancia específica de la solución por el número de mililitros que contiene un peso equivalente gramo del electrólito.

$$\text{Conductancia equivalente} = \frac{1\,000 \times \text{conductancia específica}}{\text{normalidad}}$$

La conductancia equivalente del HCl 0.100 $N$ es de $0.0394 \times 10{,}000 = 394$ ohms$^{-1}$; la conductancia equivalente del HCl 0.0100 $N$ es de $0.00401 \times 100{,}000 = 401$ ohms$^{-1}$. A medida que una solución está más diluida, su conductancia equivalente aumenta ligeramente debido al hecho de que los efectos interiónicos de los electrólitos se disminuyen en soluciones más diluidas, lo cual produce el efecto aparente de aumento del grado de ionización de la sustancia disuelta.

Por extrapolación es posible determinar la conductancia equivalente de una solución a dilución infinita. Para el HCl a 25 °C es de 426.1 ohms$^{-1}$. Ésta es la conductancia teórica que daría una solución "perfecta" que contenga 36.46 g de HCl entre electrodos con una separación de 1 cm.

## 17-2 Movilidad de los iones

Diferentes clases de iones tienen velocidades distintas, de tal manera que cuando pasa una corriente a través de una solución, los iones que se mueven con más rapidez transportan una cantidad relativamente mayor de corriente. En el caso del HCl muy diluido, los iones de hidrógeno, que se mueven mucho más rápido que los iones de cloro, transportan aproximadamente el 82% de la corriente, mientras que los iones de cloro transportan sólo alrededor del 18%. La *movilidad* de un ion es la conductancia equivalente de ese ion y la conductancia equivalente de un electrólito es igual que la suma de las movilidades de sus iones. Así, la conductancia equivalente del HCl a 25 °C a dilución infinita (= 426.1) es igual que la movilidad de los iones de hidrógeno (= 349.8) más la movilidad de los iones de cloro (= 76.3) a la misma temperatura. Si en una solución hay varios tipos de electrólitos presentes, todos los iones contribuyen a la conductancia de la solución. Las movilidades se incrementan aproximadamente en un 2% por cada 1 °C de incremento en la temperatura.

En la Tabla 4 se muestran las conductancias equivalentes, o movilidades, a 25 °C, de algunos iones comunes a dilución infinita. A partir de ellas pueden calcularse las conductancias equivalentes de los electrólitos correspondientes a dilución infinita.

**Tabla 4 Conductancias iónicas equivalentes (movilidades) (25 °C)** (Promediadas de varias fuentes)

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Na^+$ | 50.1 | $Cl^-$ | 76.3 |
| $K^+$ | 73.5 | $Br^-$ | 78.4 |
| $Ag^+$ | 61.9 | $I^-$ | 76.8 |
| $H^+$ | 349.8 | $OH^-$ | 198.0 |
| $NH_4^+$ | 73.4 | $C_2H_3O_2^-$ | 40.9 |
| $Li^+$ | 38.7 | $\frac{1}{2}SO_4^=$ | 79.8 |
| $\frac{1}{2}Mg^{++}$ | 53.1 | $ClO_4^-$ | 68.0 |
| $\frac{1}{2}Ba^{++}$ | 63.6 | $NO_3^-$ | 71.4 |
| $\frac{1}{2}Ca^{++}$ | 59.5 | $\frac{1}{2}C_2O_4^=$ | 74.0 |
| $\frac{1}{2}Pb^{++}$ | 73.0 | $\frac{1}{3}Fe(CN)_6^{3-}$ | 101.0 |
| $\frac{1}{2}Fe^{++}$ | 54.0 | $\frac{1}{4}Fe(CN)_6^{4-}$ | 110.5 |
| $\frac{1}{3}Fe^{3+}$ | 68.0 | $\frac{1}{2}CO_3^=$ | 70.0 |

## 17-3 Titulaciones acidimétricas conductométricas

Considérese la titulación de una solución diluida de HCl con una solución de NaOH:

$$H^+ + Cl^- + (Na^+ + OH^-) \longrightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$$

Al principio de la titulación, la solución de HCl tiene un valor de conductancia alto, debido sobre todo a la extremadamente alta movilidad de los iones de hidrógeno.

A medida que se agrega el NaOH, la concentración de los iones de hidrógeno disminuye y aunque los iones de hidrógeno son reemplazados por iones de sodio, la movilidad de estos últimos es mucho menor; así, la conductancia de la solución disminuye rápidamente. En el punto de equivalencia, la solución contiene sólo NaCl y la conductancia se encuentra en su mínimo, de tal manera que mediante adiciones mayores de NaCl los iones hidroxilo, con su gran movilidad, proporcionan una conductancia cada vez mayor a la solución. Si la titulación se realiza bajo condiciones constantes de temperatura, etc., y el volumen de la titulación se grafica en función de la conductancia, se obtendrá una curva como la que se observa en la línea *ABC* de la figura 11.

En esta figura, la parte de la conductancia producida por cada ion presente en la solución se indica como una función de la cantidad de titulante agregado. Al principio, la conductancia total se debe a los iones de hidrógeno y de cloro; en el punto de equivalencia, la conductancia se debe solamente a los iones de sodio y de cloro. En el punto en que se agregan dos equivalentes de la base, la conductancia se debe a los iones de cloro, a los de sodio y a los hidroxilos.

A partir de las movilidades de los iones incluidos, se pueden calcular curvas ideales de titulación aplicables a soluciones perfectas. Así, en la titulación de una solución muy diluida que contenga un peso equivalente gramo en peso de HCl, con una solución relativamente concentrada de hidróxido de sodio (como para no producir un cambio apreciable en el volumen total de la solución que se está titulando), la conductancia de la solución original es de 349.8 ($H^+$) + 76.3 ($Cl^-$) = 426.1 ohms$^{-1}$. En el punto de equivalencia, la solución contiene solamente NaCl y su conductancia es 50.1 ($Na^+$) + 76.3 ($Cl^-$) = 126.4 ohms$^{-1}$. Un exceso de un peso equivalente gramo de NaOH en la solución resultante daría una conductancia de 50.1 ($Na^+$) + 76.3 ($Cl^-$) + 50.1 ($Na^+$) + 198.0 ($OH^-$) = 375.5 ohms$^{-1}$. Graficando estos valores de conductancia contra los

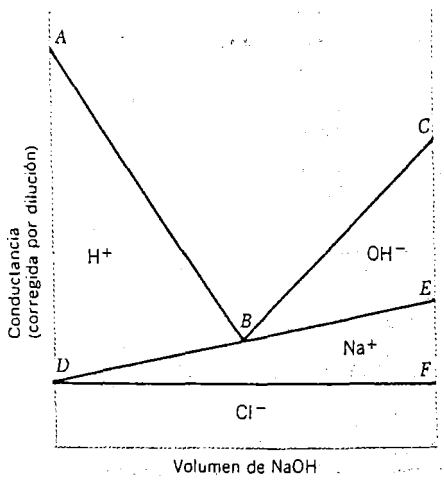



Fig. 11 Titulación conductométrica del HCl diluido con NaOH.

volúmenes relativos correspondientes de NaOH, se obtiene una curva de titulación como la que se ve en la línea *ABC* de la figura. El punto de equivalencia es la intersección de dos líneas rectas.

En una titulación real de este tipo, las líneas aparecerán ligeramente curvas debido (1) a la variación de temperatura originada, por lo menos en parte por el calor de neutralización; (2) al incremento en el volumen de la solución por el reactivo agregado y (3) a los efectos interiónicos, como la hidrólisis. Los iones extraños en la solución pueden distorsionar la curva ligeramente, aunque el efecto general es aumentar la conductancia total en una cantidad constante. A pesar de esto, la inflexión es marcada y generalmente es suficiente con tres o cuatro lecturas a cada lado del punto de equilibrio para determinar el punto de intersección y, consecuentemente, la lectura en la bureta en el punto de equivalencia.

La titulación de un ácido débil como el ácido acético con una base fuerte como el hidróxido de sodio, se muestra en la curva *AA* de la figura 12. Aquí, como antes, una pequeña cantidad de NaOH originará una disminución en la conductividad, pero, puesto que la concentración de iones hidrógeno en el ácido acético es pequeña, la conductancia de la solución aumenta pronto debido a la formación de iones sodio y iones acetato, estos últimos estabilizando la solución y, consecuentemente, reduciendo la concentración de los iones de hidrógeno que son de gran movilidad. En este caso, los valores de conductancia siguen muy de cerca a los valores del acetato de sodio formado. Más allá del punto de equivalencia, la adición de iones de hidroxilo hacen aumentar la pendiente de la curva de titulación, pero no originan una inflexión severa en ella. Por otra parte, si se utiliza una solución

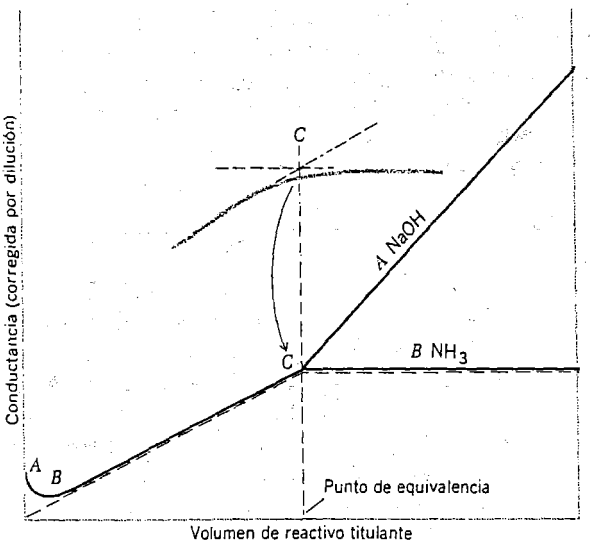



Fig. 12 Titulación conductométrica del $HC_2H_3O_2$ 0.01 *N*. Curva *A*: con NaOH. Curva *B*: con $NH_3$.

de $NH_3$ para titular ácido acético, se obtendrá una curva *BB* con una inflexión mayor en el punto de equivalencia, ya que el exceso de $NH_4OH$ por su ligero grado de ionización, especialmente por ser regulado por los iones de amoniaco presentes, tiene poco efecto en la conductancia de la solución. En una titulación real de este tipo, ambas partes de la curva de conductancia no se juntan exactamente en un punto por efectos de hidrólisis, pero el punto de equivalencia puede determinarse prolongando las partes rectas de la gráfica de titulación hasta su intersección. (Véase el punto *C* de la Fig. 12.)

La titulación de una mezcla de un ácido fuerte y un ácido débil con una base estándar a menudo puede realizarse conductométricamente y la cantidad de cada ácido puede determinarse a partir de la gráfica (véase el problema 17-6). En la titulación de ciertos ácidos dibásicos se obtiene un tipo similar de curva de titulación (véase el problema 17-18).

## 17-4 Titulaciones conductométricas por precipitación

Muchas titulaciones por precipitación también son posibles por métodos conductométricos. Considérese, por ejemplo, una solución muy diluida que contiene un peso equivalente gramo de sulfato de sodio y que se va a titular con una solución concentrada de sulfato de bario. La conductancia teórica de la solución original es $50.1\ (Na^+) + 79.8\ (\frac{1}{2}SO_4^{=}) = 129.9\ ohms^{-1}$. En el punto de equivalencia la conductancia es $50.1\ (Na^+) + 40.9\ (C_2H_3O_2^-) = 91.0\ ohms^{-1}$. Si se agrega un exceso de un peso equivalente gramo de acetato de bario, la conductancia de la solución es $50.1\ (Na^+) + 40.9\ (C_2H_3O_2^-) + 63.6\ (\frac{1}{2}Ba^{++}) + 40.9\ (C_2H_3O_2^-) = 195.5\ ohms^{-1}$. La curva de titulación tiene, por tanto, la forma de una V aplastada con el punto de equivalencia en la intersección de dos líneas rectas. Ciertas curvas de titulación de este tipo se ilustran más adelante, en los problemas.

## 17-5 Otras titulaciones conductométricas

Ciertas titulaciones redox son posibles por métodos conductométricos siempre que haya un cambio en la concentración de iones hidrógeno durante el desarrollo de la titulación (por ejemplo, $6Fe^{++} + Cr_2O_7^{=} + 14^+ \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$). Debido a la gran movilidad del ion hidrógeno, durante la parte inicial de la titulación puede esperarse un marcado descenso en la conductancia. La precisión de tales titulaciones es satisfactoria sólo si la acidez inicial es baja.

Son posibles las titulaciones en las cuales intervienen la formación de ciertos iones complejos.

Las sales de bases fuertes y ácidos débiles (por ejemplo, $NaC_2H_3O_2$) pueden titularse conductométricamente con ácidos fuertes y las sales de bases débiles y ácidos fuertes (por ejemplo, el $NH_4Cl$) pueden titularse con bases fuertes.

Las curvas de titulación de alguno de estos tipos se ilustran en los siguientes problemas.

## 17-6. Aparato para la titulación conductométrica

En el diagrama de la figura 13 se indica un arreglo común del tipo del puente de Wheatstone para la determinación de la conductancia de una solución, en donde $D$ es normalmente un detector de corriente cero, $R_x$ es la celda de conductividad y $S$ es una fuente de corriente alterna normalmente operada a 60 o a 1 000 cps.

Cuando se miden valores de conductancia relativa en una titulación, en general el puente se balancea utilizando la resistencia ajustable y los controles de capacitancia $C_3$ y $R_3$, respectivamente. Después se registran los cambios en los valores de $R_3$ que se requieren para lograr el balance después de cada adición del titulante.

Puesto que en una titulación ordinaria no interesan los valores reales de conductancia, sino sólo en los cambios relativos en conductividad, como un medio para establecer la curva de titulación, sólo es necesario graficar el volumen de solución titulante contra los valores de conductancia relativa tal como se obtienen de las lecturas del puente. A diferencia de la gráfica potenciométrica, las curvas de titulación conductométricas son líneas rectas o casi rectas y, por tanto, pueden definirse normalmente con unas cuantas lecturas volumétricas a cada lado del punto de equivalencia. Para obtener valores exactos y para que las líneas sean rectas o casi rectas, es importante mantener la temperatura de la solución tan constante como sea posible y también es necesario teóricamente que el volumen de la solución permanezca constante durante la titulación. Para titulaciones ordinarias, esta última condición se cumple en forma suficientemente aproximada si el volumen total de reactivo no excede en 1 ó 2% de la solución titulada. Por tanto, el reactivo debe ser tan concentrado y la solución tan diluida como sea factible. Un caso típico es la titulación de una solución 0.01 a 0.001 $N$ con una solución de reactivo 1 $N$. Si el volumen de reactivo excede en

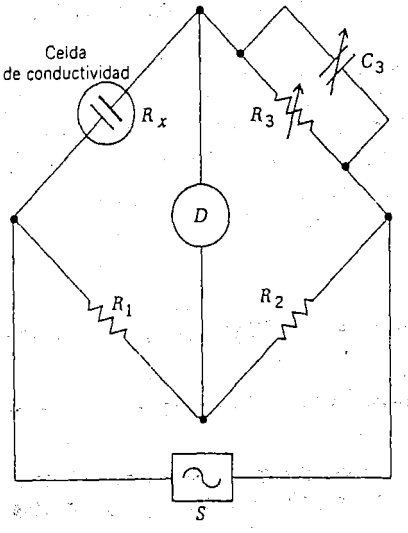



Fig. 13 Diagrama esquemático de un aparato de titulación conductométrica.

1 ó 2% el de la solución que se está titulando, la conductancia medida debe corregirse por el efecto de dilución, por medio de una ecuación tal como

$$\left(\frac{1}{R}\right)_{\text{real}} = \frac{(V + v)}{V}\left(\frac{1}{R}\right)_{\text{observado}}$$

en donde $V$ es el volumen inicial y $v$ es el volumen de titulante que se ha agregado hasta ese punto en la titulación.

## 17-7 Titulaciones con alta frecuencia

Los métodos conductométricos analizados dependen de las movilidades iónicas. A altas frecuencias, en el intervalo de los megaciclos, el ion deja de tener tiempo suficiente para moverse dentro del periodo de medio ciclo. Sin embargo, el campo eléctrico impreso originará que una molécula o ion se polarice a medida que los electrones son atraídos a un electrodo y los núcleos al otro electrodo. Si la molécula tiene un dipolo, el carácter dipolar producirá una polarización adicional. Para el muy corto periodo durante el cual se está estableciendo la polarización, una corriente fluirá como resultado tanto de los efectos de conductancia como de los de polarización.

Para mediciones de alta frecuencia se consideran las propiedades capacitivas, mientras que en los métodos conductométricos (baja frecuencia) se miden las propiedades resistivas. Se han diseñado varios tipos de dispositivos de alta frecuencia. Una unidad disponible en el comercio coloca la muestra entre dos placas de un capacitor el cual forma parte de un circuito de resonancia. Si el material entre las dos placas cambia, por ejemplo de aire a agua, se destruirá la condición de resonancia. Después se agregan o se quitan capacitores de precisión para restaurar la condición de resonancia; el grado de cambio de capacitancia está directamente relacionado con el cambio en las propiedades de la solución en la celda.

Las ventajas de las técnicas de alta frecuencia estriban básicamente en dos áreas: (1) no es necesario tener electrodos en contacto con la solución y (2) pueden usarse solventes no acuosos. El tipo de curvas de titulación que se obtienen es similar a los encontrados en conductancia, lo cual permite al analista obtener varios puntos a ambos lados del punto de equivalencia y determinar éste gráficamente.

### PROBLEMAS

*17-1. Si la conductancia específica del HCl *N*/50 es 0.00792 ohms$^{-1}$, ¿cuál es su conductancia equivalente?

*17-2. A 25 °C, ¿cuál es la conductancia equivalente a dilución infinita de una solución de $Ag_2SO_4$?

*17-3. Una solución que contiene un peso equivalente gramo de $BaCl_2$ a muy alta dilución se titula a 25 °C con $LiSO_4$. De las movilidades de los iones que intervienen, calcule

la conductancia de la solución (*a*) al inicio de la titulación, (*b*) en el punto de equivalencia y (*c*) en el punto en donde se ha agregado un total de 2.00 equivalente gramo de $LiSO_4$. Registre estos valores para mostrar la gráfica de titulación. Haga cálculos similares y grafique para la titulación de $BaCl_2$ con $Na_2SO_4$.

*17-4. Una solución muy diluida de NaOH se titula conductométricamente con HCl 1.00 *N*. Se obtuvieron las siguientes lecturas en el puente, que representan las conductancias relativas en los puntos indicados durante la titulación: 0.00 ml = 3.15; 1.00 ml = 2.60; 2.00 ml = 2.04; 3.00 ml = 1.40; 4.00 ml = 1.97; 5.00 ml = 2.86; 6.00 ml = 3.66. Haga la curva de titulación y de ella determine el número de gramos de NaOH presentes en la solución.

*17-5. Una solución aproximada *N*/100 en acetato de sodio se titula conductométricamente con HCl 1.00 *N*. De los siguientes valores de titulación, que muestran las conductancias relativas, trace la curva y calcule el número de gramos de $NaC_2H_3O_2$ presentes en la solución. (*Sugerencia:* prolongue las partes casi rectas de la curva hasta encontrar su intersección.) 0.00 ml = 218; 4.00 ml = 230; 8.00 ml = 243; 9.00 ml = 247; 10.00 ml = 256; 11.00 ml = 269; 12.00 ml = 285; 14.00 ml = 323; 17.00 ml = 380. Demuéstrese, a partir de las movilidades y grados relativos de ionización, por qué es de esperarse esta forma de curva.

*17-6. Una muestra de vinagre ha sido adulterada con HCl. Se titula con $NH_4OH$ 0.500 *N* y se obtienen las siguientes lecturas en el puente, que representan las conductancias relativas con las lecturas de bureta indicadas: 0.00 ml = 2.87; 1.00 ml = 2.50; 2.00 ml = 2.10; 2.50 ml = 1.90; 3.00 ml = 1.70; 3.10 ml = 1.66; 3.20 ml = 1.70; 3.50 ml = 1.76; 4.00 ml = 2.00; 4.20 ml = 2.10; 4.50 ml = 2.15; 5.00 ml = 2.15; 6.00 ml = 2.14; 7.00 ml = 2.16; 8.00 ml = 2.18. Calcule el número de *g* (*a*) de HCl y (*b*) de $HC_2H_3O_2$ en la muestra. (*Sugerencia:* encuentre el punto de neutralización del HCl prolongando los lados casi rectos de la parte en forma de U de la gráfica hasta encontrar su intersección.)

*17-7. Una solución diluida contiene cierta base monoácida débil. Se titula conductométricamente con HCl 1.50 *N*, y se obtienen las siguientes lecturas de conductancia: 0.00 ml = 128; 0.25 ml = 121; 0.50 ml = 116; 0.75 ml = 118; 2.00 ml = 139; 4.00 ml = 173; 5.00 ml = 197; 6.00 ml = 227; 8.00 ml = 288. (*a*) Grafique estos valores y determine el número de miliequivalentes de base presentes en la solución original. (*b*) Explique por qué la conductancia decrece durante la primera parte de la titulación. (*c*) ¿Cuál sería la forma general de la curva de titulación si se usara $HC_2H_3O_2$ 1.50 *N* en vez del HCl?

*17-8. Una solución 0.0400 *N* en $H_2SO_4$ que contiene KI se tituló con $KMnO_4$ 1.10 *N* proporcionado de una microbureta. De los siguientes resultados que se obtuvieron para los valores de las conductancias relativas correspondientes a las lecturas de la bureta, trace la curva y determine de ella el número de g de KI presentes en la solución original: 0.20 ml = 943; 0.40 ml = 872; 0.60 ml = 803; 0.80 ml = 737; 1.00 ml = 670; 1.20 ml = 622; 1.40 ml = 608; 1.60 ml = 609; 1.80 ml = 610; 2.40 ml = 614.

*17-9. El análisis de una solución que contiene iones amonio como único catión cargado debe realizarse con tetrafenilborato de sodio como titulante. Se forma un precipitado de relación molar 1:1. Se usa un oscilómetro como dispositivo de detección. Se colocan 50.0 ml de la muestra en la celda y se titulan con tetrafenilborato de sodio $2.00 \times 10^{-2}$ *M*. En tal titulación se obtienen los siguientes datos. Los pares de valores enlistados muestran en cada caso la lectura correspondiente al volumen total usado en la titulación: 0.00

ml—29 600; 0.20 ml—28 000; 0.45 ml—25 600; 0.60 ml—24 000; 0.85 ml—22 700; 1.00 ml—22 900; 1.25 ml—26 500; 1.40 ml—28 500; 1.65—31 900. Calcule el número de g de iones amonio presentes en la muestra.

*17-10. Una muestra de 65.0 mg de una sal de yoduro orgánica que contiene un átomo de yodo por molécula orgánica se disuelve en 50.0 ml de metanol y se titula con una solución de metanol con $AgNO_3$ que es $2.00 \times 10^{-1}$ *M*. La conductancia de alta frecuencia se mide después de cada incremento de 0.10 ml. El punto final se encuentra cuando se han agregado 0.95 ml. (*a*) Calcule el peso molecular de la sal orgánica. (*b*) ¿Qué forma de curva se podría anticipar para esta titulación?

17-11. A 25 °C, ¿cuál es la conductancia equivalente a dilución infinita de una solución de $BaCl_2$?

17-12. Muestre la forma general de la curva de titulación que podría esperarse de la titulación de $NH_4OH$ *N*/100 con (*a*) HCl 1.00 *N*, (*b*) con $HC_2H_3O_2$ 1.00 *N*.

17-13. Usando los valores de conductancia equivalente obtenidos de las movilidades de los iones, muestre la forma general de la curva de titulación en cada uno de los siguientes casos: titulación de (*a*) NaOH con $HNO_3$, (*b*) $BaCl_2$ con $K_2SO_4$, (*c*) $BaCl_2$ con $H_2SO_4$, (*d*) $Ba(OH)_2$ con $H_2SO_4$, (*e*) $MgSO_4$ con $Ba(OH)_2$, (*f*) $NH_4Cl$ con NaOH, (*g*) $AgNO_4$ con LiCl.

17-14. En la titulación de 80.0 ml de una solución de $HNO_3$ con NaOH 4.85 *N* se obtuvieron las siguientes conductividades relativas para los correspondientes volúmenes de NaOH: 0.00 ml = 501; 1.00 ml = 340; 2.00 ml = 175; 3.00 ml = 180; 4.00 ml = 261; 5.00 ml = 338. Trace la curva y calcule la normalidad ácida de la solución ácida original.

17-15. Una solución acuosa de cierto ácido monobásico orgánico débil se diluye y se titula conductométricamente con $NH_4OH$ 0.500 *N*. Se obtienen las siguientes conductividades relativas: 0.00 ml = 0.57; 0.50 ml = 0.32; 1.00 ml = 0.27; 1.50 ml = 0.40; 2.00 ml = 0.60; 3.00 ml = 0.95; 4.00 ml = 1.35; 5.00 ml = 1.75; 6.00 ml = 2.13; 7.00 ml = 2.48; 7.50 ml = 2.68; 8.00 ml = 2.78; 9.00 ml = 2.82; 10.00 ml = 2.83; 14.00 ml = 2.87. (*a*) Grafique estos valores y determine el número de miliequivalentes del ácido inicialmente presente. (*b*) Muestre cuál hubiese sido la apariencia general de la curva si se hubiese usado NaOH 0.500 *N* para la titulación.

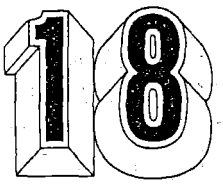
17-16. Una solución aproximadamente de 0.01 *N* en $NH_4Cl$ se titula conductométricamente con NaOH 1.25 *N* y se obtienen los siguientes valores de conductancia relativa y las correspondientes lecturas de la bureta: 0.00 ml = 451; 1.00 ml = 455; 2.00 ml = 459; 2.50 ml = 460; 2 75 ml = 462; 3.00 ml = 465; 3.25 ml = 472; 3.50 ml = 482; 3.75 ml = 497; 4.00 ml = 515; 4.50 ml = 575; 5.00 ml = 643; 6.00 ml = 776. Trace la curva y determine el número de g. de $NH_4Cl$ presente en la solución.

17-17. Una solución que contiene NaBr se titula con $AgNO_3$ 0.650 *N*. Durante la titulación se obtienen los siguientes valores relativos de las conductancias de la solución: 0.00 ml = 269; 0.50 ml = 255; 1.00 ml = 241; 1.50 ml = 227; 2.00 ml = 213; 2.50 ml = 197; 3.00 ml = 218; 3.50 ml = 237; 4.00 ml = 261; 4.50 ml = 282; 5.00 ml = 301. Dibuje la gráfica a escala grande y calcule el número de g de NaBr originalmente presentes en la solución.

17-18. El ácido oxálico es dibásico y puede considerarse como una mezcla equimolar de un ácido relativamente fuerte ($H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^-$; $K' = 4 \times 10^{-2}$) y un ácido

débil ($HC_2O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_2O_4^=$; $K'' = 5 \times 10^{-5}$). En la titulación conductométrica de una solución diluida de ácido oxálico con $NH_4OH$ 0.640 *N*, se obtuvieron los siguientes valores de conductancia relativa. (*a*) Dibuje la curva y calcule el número de g de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ presentes en la solución. 0.00 ml = 285; 0.20 ml = 235; 0.40 ml = 188; 0.60 ml = 141; 0.70 ml = 118; 0.80 ml = 109; 0.90 ml = 115; 1.00 ml = 123; 1.20 ml = 147; 1.40 ml = 173; 1.60 ml = 184; 1.80 ml = 183; 2.00 ml = 181; 2.20 ml = 181. (*b*) ¿Qué representa el punto más bajo de la curva? (*c*) Muestre cómo sería posible en ciertos casos analizar una mezcla de ácido oxálico y binoxalato de sodio, $NaHC_2O_4$. (*d*) ¿Cuál sería la apariencia general de la curva en este caso?

**17-19.** Una solución ácida de nitrato de uranilo, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ se pasó a través de un reductor de Zn y después de que se aireó la solución, el U quedó enteramente como U(IV). Una porción alícuota de la solución se tituló conductométricamente con solución de $K_2Cr_2O_7$ (49.04 g/l) hasta el estado de oxidación original. Trace la curva de titulación a partir de los datos siguientes que representan los ml y los valores correspondientes de conductancia y determine de ella el contenido de uranio expresado en términos de g de $U_3O_8$ en la porción que se tomó para la titulación. 0.00 ml = 820; 0.20 ml = 809; 0.40 ml = 798; 0.60 ml = 788; 0.80 ml = 778; 1.00 ml = 768; 1.20 ml = 762; 1.40 ml = 775; 1.60 ml = 788; 1.80 ml = 801; 2.00 ml = 814.



# Polarografía. Titulaciones Amperimétricas. Cronopotenciometría

## 18-1 El principio polarográfico

Supóngase que una solución contiene una sustancia reducible a baja concentración (por ejemplo, $10^{-3}$ $N$) y además un electrólito inerte (*electrólito de soporte*) a una concentración relativamente alta (por ejemplo, $10^{-1}$ $N$) y supóngase que la solución sin agitar se somete a electrólisis, utilizando un electrodo microdimensional. Un microelectrodo conveniente consiste en un tubo capilar del cual gotea mercurio metálico a ritmo constante; de este modo expone constantemente una superficie fresca de metal a la solución. Este electrodo se llama *electrodo de mercurio por goteo* (EMG). El otro electrodo, que debe tener una gran área superficial, puede ser una cama de mercurio en el fondo del recipiente. El electrólito de soporte contribuye en su mayor parte a la conductancia de la solución pero no se afecta en los electrodos.

Si un EMG se usa como cátodo y la fem aplicada se incrementa gradualmente, la corriente permanece cerca de cero y se incrementa sólo ligeramente hasta que se alcanza el potencial de descomposición (véase la sección 15-4). Esta corriente se llama *corriente residual*. En este punto la reducción electrolítica de la sustancia reducible empieza en el cátodo, la corriente aumenta y el incremento de una fem origina un abrupto incremento en la corriente de acuerdo con la ley de Ohm $E = IR$. A pesar del hecho de que el ion reducible en la masa de la solución se difunde lentamente hacia el electrodo a medida que la electrólisis progresa en la solución sin agitar, se alcanza un punto en donde el ion reducible o compuesto casi se agota en el electrodo y debido a esta polarización concentrada, posteriores aumentos en la fem prácticamente no originan incrementos en la corriente.

Estos pasos quedan representados por la línea sólida de la figura 14, en donde la corriente (en microamperes) se grafica contra el voltaje aplicado.

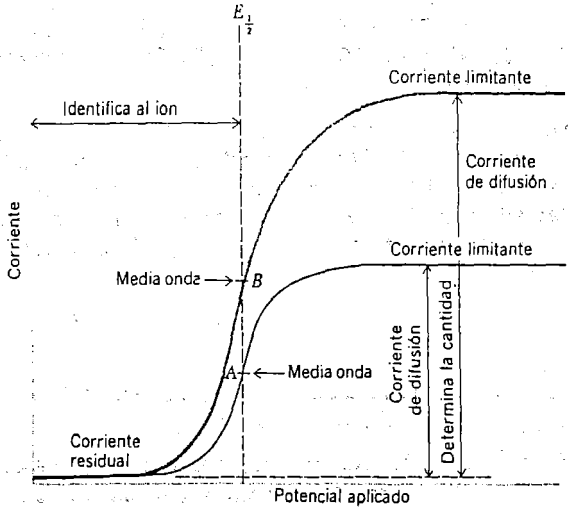



**Fig. 14 Relación polarográfica corriente-voltaje.**

La corriente casi constante correspondiente a la parte superior derecha de la curva se llama *corriente limitante*. El aumento en corriente desde la corriente residual hasta la corriente limitante se llama *corriente de difusión* y su magnitud es proporcional a la concentración de la sustancia reducible en la solución.

El punto *A* de la curva es el potencial al cual la corriente es la mitad de la corriente de difusión. Se llama *potencial de media onda* y su significado puede verse en la curva de línea interrumpida en la misma figura. Ésta representa la curva corriente-voltaje que se obtiene cuando se electroliza una solución más concentrada del mismo ion. Se ve que el potencial de media onda *B* corresponde en este caso al mismo punto sobre la abscisa que el potencial de media onda *A*. El potencial de media onda de una sustancia reducible es, por tanto, independiente de la concentración y con aparatos calibrados adecuadamente, sirve como un medio para identificar la sustancia que se está reduciendo u oxidando.

Por otra parte, la magnitud de la corriente de difusión (altura de la onda polarográfica) es una medida de la cantidad de sustancia presente en la solución, así que una curva polarográfica sirve para identificar un ion cualitativa o cuantitativamente. Cuando varias clases de sustancias reducibles se encuentran presentes en la misma solución y los potenciales respectivos de media onda no están demasiado juntos, la naturaleza y cantidades aproximadas de las sustancias pueden establecerse en una sola corrida. La curva polarográfica en tal caso es una serie de curvas de corriente-difusión que se producen a medida que el voltaje se incrementa gradualmente y las sustancias se reducen en orden. La apariencia general de tal curva para la reducción de varios iones inorgánicos se muestra en la figura 15. En esta figura el valor de la fem de la media onda al

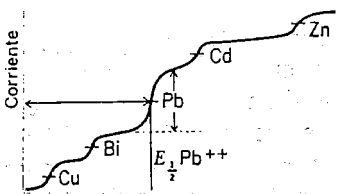



Fig. 15 Curva polarográfica.

extremo de la flecha horizontal identifica el avance. La cantidad del avance queda revelado por la corriente abarcada por la flecha vertical.

En la figura 16 se muestra un diagrama esquemático del arreglo polarográfico. En este caso, el cátodo lo constituye un electrodo de mercurio por goteo del cual el metal emerge de un tubo capilar a ritmo constante en forma de pequeñas gotas. En esta forma se expone constantemente una superficie nueva a la solución y no hay, por tanto, cambio efectivo debido a la formación de amalgamas. En muchos casos se usa una semicelda saturada de calomel como ánodo y referencia.

En realidad las intensidades de corriente varían entre un mínimo y un máximo por cada gota de mercurio a medida que se forma, ya que hay un cambio periódico en el área superficial de la gota. Por esta razón las líneas de la gráfica obtenida no son realmente las líneas continuas que se muestran en las figuras adjuntas, sino que son líneas en forma de dientes de sierra. Sin embargo, la amplitud de las fluctuaciones es pequeña y se pueden trazar líneas continuas fácilmente entre ellas para representar las posiciones medias. Las curvas corriente-voltaje pueden graficarse automáticamente por medio de un mecanismo llamado *polarógrafo*, aunque manualmente también pueden obtenerse curvas en forma satisfactoria.

Una relación matemática importante relacionada con la corriente de difusión se muestra en la *ecuación de Ilkovic:*

$$i_d = 607nCD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$$

*donde* $i_d$ = corriente de difusión promedio, $\mu$a, [$10^{-6}$ amp]
$n$ = número de faradays por mol requeridos en la reacción electródica
$C$ = concentración del material electroactivo, en milimoles/l
$D$ = coeficiente de difusión del material electroactivo, en cm$^2$/s
$m$ = velocidad de flujo del mercurio por el capilar, en mg/s
$t$ = tiempo entre gotas sucesivas de mercurio, en s

La ecuación es válida sólo cuando $t$ está comprendido entre 3 y 7 segundos. Los términos $m^{2/3}$ y $t^{1/6}$ dependen, obviamente, del carácter y tamaño del capilar; los términos $n$, $C$ y $D^{1/2}$ se determinan por las propiedades del soluto y de la solución.

A veces los factores relacionados con cualquier proceso electródico bajo un determinado conjunto de condiciones experimentales se combinan en un solo factor $I$, llamado *constante de la corriente de difusión.*

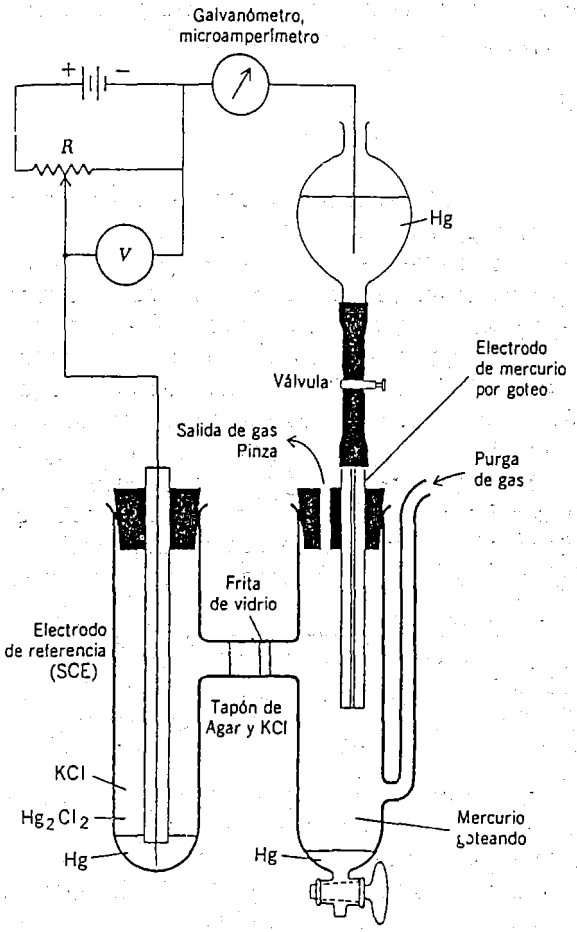



Fig. 16 Diagrama esquemático de un sistema polarográfico.

$$I = 607nD^{1/2} = \frac{i_d}{Cm^{2/3}t^{1/6}}$$

## 18-2 Procedimientos polarográficos analíticos

Para la aplicación de la técnica polarográfica al análisis cuantitativo, existen métodos de uso común: (1) El método absoluto requiere simplemente la aplicación de la ecuación de Ilkovic y el conocimiento de los valores de $n$, $D$, $m$ y $t$. En la mayoría de los casos la corriente de difusión se mide experimentalmente después que se han determinado los otros términos. (2) Utilizando una serie de muestras estándares y siempre que no existan ondas de interferencia, es posible construir una gráfica de los valores difusión-corriente, contra concentraciones. La concentración

desconocida puede obtenerse directamente de la gráfica. También puede utilizarse una ecuación del siguiente tipo, con una solución estándar simple:

$$C_{(\text{desconocida})} = C_{(\text{estándar})} \frac{i_{d\,(\text{desconocida})}}{i_{d\,(\text{estándar})}}$$

(3) El *método estándar interno* (o método del ion piloto) se basa en el hecho de que la relación de dos alturas de onda para dos sustancias en la misma solución es independiente de la mayoría de los parámetros experimentales (temperatura, $m$, $t$, viscosidad, concentración del electrólito de soporte). Si esta relación se conoce por algún experimento previo (o las constantes relativas de difusión-corriente) y la concentración de una de las especies, es muy sencillo calcular la concentración de la sustancia desconocida. (4) El *método de la adición estándar* se emplea también frecuentemente en análisis polarográfico. Aplicando este método, se obtiene un polarograma para una porción alícuota de la solución de muestra. A una segunda porción alícuota de la solución de muestra se le agrega una cantidad conocida de la especie bajo investigación. De la segunda solución se obtiene un polarograma de la misma manera que para la primera solución. Conociendo los volúmenes de las alícuotas y la cantidad de material agregado, puede calcularse la concentración del compuesto desconocido en la solución de muestra. El ejemplo siguiente ilustra un camino a las técnicas de adición estándar, aunque algunas variaciones diferentes se usan con frecuencia. En la mayoría de los casos se supone una relación lineal entre la concentración y la cantidad que se está midiendo. Si éste no es el caso, se usan técnicas de adición estándar ligeramente más complicadas.

**Ejemplo 1** El análisis de una solución desconocida de cadmio debe realizarse polarográficamente usando una técnica de adición estándar. La muestra desconocida produjo una corriente de difusión de 47.4 $\mu$a. Cuando se mezclaron volúmenes iguales de la solución desconocida y de una solución estándar $5.50 \times 10^{-4}\,M$, se observó una corriente de difusión de 58.5 $\mu$a. Calcule la concentración del cadmio en la solución desconocida. (Suponga que no hay especies presentes en la muestra desconocida que formen complejos con el cadmio o se reduzcan al mismo potencial.)

*Solución* Recordando que se usaron dos volúmenes iguales, se puede aplicar una ecuación del tipo siguiente:

$$\frac{i_{d\,(\text{desconocida})}}{i_{d\,(\text{descon. + est.})}} = \frac{\text{concent.}_{(\text{desconocida})}}{\dfrac{\text{concent.}_{(\text{desconocida})} + \text{concent.}_{(\text{estándar})}}{2}}$$

$$\frac{47.4}{58.5} = \frac{x}{\dfrac{x + (5.50 \times 10^{-4})}{2}}$$

$$x = \text{concent. de la solución desconocida} = 3.75 \times 10^{-4}\,M$$

## 18-3 Titulaciones amperimétricas

El principio polarográfico puede aplicarse a ciertas titulaciones y producen resultados de alta precisión, semejantes a los que se obtienen en las titulaciones conductométricas y potenciométricas. Para algunas titulaciones amperimétricas un EMG es suficientemente sensible; sin embargo, el uso de un electrodo rotatorio de platino (ERP) resultará normalmente de mayor sensibilidad debido a las mayores corrientes de difusión. Esto, como resultado de la capa de difusión más delgada producida por la rápida rotación.

Supóngase que una sustancia reducible en una solución está sujeta a una fem la cual es de tal magnitud como para proporcionar la corriente correspondiente a la corriente de difusión y supóngase que la solución está sujeta a una titulación por precipitación con un reactivo no reducible. Tal sería el caso de la titulación de una sal de plomo con sulfato. La concentración de la sustancia reducible ($Pb^{++}$) disminuye en forma congruente a medida que se agrega el sulfato. La corriente, siendo proporcional a la concentración de iones de plomo, igualmente decrece en forma congruente a medida que la titulación procede y si se grafican los valores de la corriente (como ordenadas) contra los volúmenes de la solución de titulación que se van agregando (como abscisas), se obtiene una curva similar a la de la figura 17. El punto de equivalencia corresponde al punto de intersección de las dos ramas de la curva. Estas ramas son en esencia líneas rectas, especialmente si se corrige el efecto por dilución. En el citado caso, la porción casi horizontal de la curva corresponde a la corriente de difusión de una solución saturada de sulfato de plomo. Los efectos por solubilidad pueden ocasionar una línea curva en los alrededores del punto de equivalencia, pero así como en ciertas curvas de titulación conductométrica (véase la figura 12-*C*), la prolongación de las dos partes rectas de la curva darán un punto de intersección correspon-

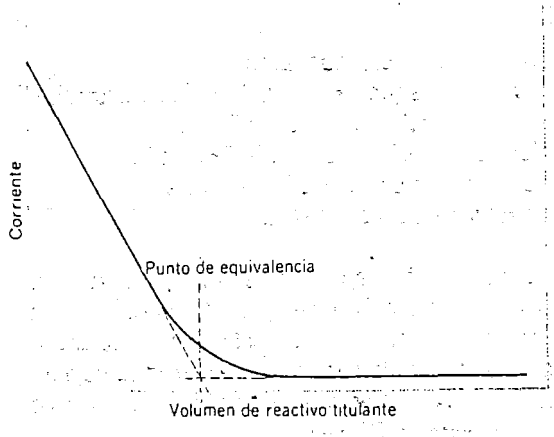



Fig. 17 Curva de titulación amperométrica ($Pb^{++} + SO_4^{=}$).

diente al punto de equivalencia. Como en las titulaciones conductométricas, resulta una ventaja titular una solución diluida con otra relativamente concentrada.

En la titulación amperimétrica de un ion no reducible, se da una curva de titulación igualmente satisfactoria cuando se titula con un reactivo susceptible de reducción electrolítica. Este tipo de curva se ilustra en el problema 18-15. También es factible la titulación de un ion reducible con un reactivo reducible (se obtendrá una curva en forma de V, problema 18-16).

## 18-4 Cronopotenciometría

La polarografía difiere de la voltimetría en que la última ocasiona un rápido transporte de masa mientras que la primera se basa en la difusión. Ambos métodos presuponen un potencial aplicado en forma constante o continuamente variado (analizador) con medición de la corriente. Si se sigue el proceso inverso, la corriente se mantiene constante y el voltaje es el que se mide; esta técnica se llama *cronopotenciometría.*

Aquí se utiliza una celda que contiene la sustancia reducible u oxidable, un electrólito soporte, dos electrodos de trabajo y un electrodo de referencia. Se imprime una corriente constante a través de los dos electrodos de trabajo. Si se está estudiando una sustancia reducible se mide el voltaje resultante entre el cátodo y el electrodo de referencia. Con la solución en reposo, la sustancia reducible presente dentro del volumen cerca del electrodo se agota rápidamente. Después el voltaje cambia rápidamente al valor determinado por el potencial de descomposición del siguiente soluto reducible o del electrólito soporte. En la figura 18 se muestra la apariencia del "cronopotenciograma" producido.

El *tiempo de transición* ($\tau$), representado por la flecha es el tiempo requerido para que la concentración de las especies reducibles en la vecindad del electrodo se reduzca efectivamente a cero. Se mide normalmente en forma empírica. El valor del voltaje a $\tau^{1/4}$ ($E_{\tau^{1/4}}$) (véase la figura 18) es característico de la sustancia reducible y en ciertos casos es casi equivalente al potencial estándar o a $E_{1/4}$ medido en polarografía.

Para aplicaciones cuantitativas, la raíz cuadrada del tiempo de transición ($\tau^{1/4}$) es directamente proporcional a la concentración (en moles/mililitro) de la sustancia reducible, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n F A D^{1/2} C}{2i}$$

En donde $\tau$ = tiempo de transición
$n$ = número de electrones requeridos en la reacción electródica
$F$ = constante de faraday
$A$ = área del electrodo de trabajo, en $cm^2$
$D$ = coeficiente de difusión de la sustancia reducible en $cm^2/s$
$i$ = corriente, en amp

Las ventajas de la cronopotenciometría para el análisis cuantitativo se basan en la simplicidad de la instrumentación y la rapidez de las determinaciones (normalmente menos de 60 segundos para la medición).

## PROBLEMAS

*18-1. Se ha visto que iones $F^-$ en presencia de iones $Cl^-$ pueden titularse amperimétricamente, con la formación de un precipitado del PbClF. En una de tales titulaciones con un pH de 6.5 en la cual se utilizó $Pb(NO_3)_2$ 0.100 $M$, el punto de equivalencia se estableció de la gráfica como el correspondiente a una lectura de la bureta de 5.95 ml. ¿Cuántos mg de iones $F^-$ se demostró que estaban presentes? Muestre la apariencia general de la curva de titulación.

*18-2. ¿Cuál es la relación aproximada de la concentración de $Pb^{++}$ con la de $Cu^{++}$ en la solución que da la curva polarográfica mostrada en la figura 15?

*18-3. Una titulación amperométrica de 50.00 ml de una solución amoniacal de $NiCl_2$ que contiene $2.0 \times 10^{-4}$ moles de $NiCl_2$ se lleva a cabo con una solución de etanol de dimetilglioxima. Los valores obtenidos se corrigieron por los cambios volumétricos. El número de $\mu a$ a 0.00 ml fue de 18.20; a 4.40 ml fue de 6.44; en el punto de equivalencia fue de 1.50. ¿Cuál fue la lectura a los 2.00 ml de titulante?

*18-4. En cierta determinación polarográfica, usando un electrodo de mercurio por goteo, el capilar es de tal tamaño que el mercurio se desprende del extremo a razón de 2 gotas cada 9.0 s. Se encuentra que cada gota pesa $6.1 \times 10^{-3}$ g. ¿Cuál es el producto de los últimos dos términos en la ecuación de Ilkovic correspondiente?

*18-5. Lannoge [*Anal. Chem.*, 35, 558 (1963)] describe un método de titulación amperométrica para determinar el vanadio en un metal de vanadio, con un electrodo rotatorio de platino (ERP). Se disuelve una muestra de 1.00 g, se oxida y se divide en 4 muestras de 200 ml. A cada una se le agregan 50.0 ml de sulfato de amonio ferroso

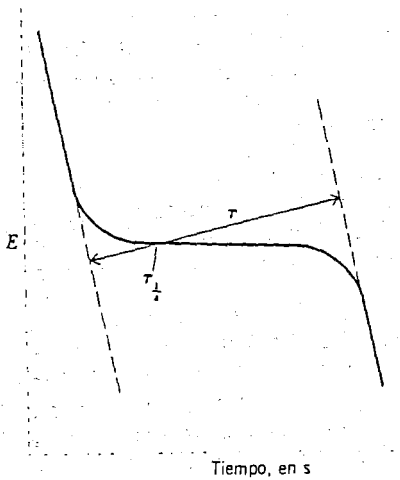



Fig. 18 Diagrama esquemático de un cronopotenciograma.

$1.00 \times 10^{-1}$ *M*, cuyo exceso se titula con $K_2Cr_2O_7$ $2.00 \times 10^{-2}$ *N*. El potencial del ERP se ajusta a 0.8 volts contra un electrodo de calomel saturado. (*a*) ¿Qué tipo de curva de titulación se obtendrá? (*b*) ¿Cuál es el porcentaje de vanadio en el metal si se requiere un promedio de 11.0 ml de la solución de $K_2Cr_2O_7$ para titular cada una de las cuatro muestras?

*18-6. El análisis amperométrico de algunas aminas simpatomiméticas debe hacerse usando tetrafenilborato de sodio como agente precipitante. Empleando un electrodo de grafito ajustado a 0.550 volts contra un electrodo estándar de calomel (ESC), el titulante es electroactivo, mientras que las aminas no lo son. Se mezclan 50.0 ml de una solución desconocida con 50.0 ml de una combinación inerte de electrólito con solución reguladora y la solución resultante se titula con tetrafenilborato de sodio $5.00 \times 10^{-3}$ *M*. (*a*) Anticipe la forma de la curva. (*b*) Calcule la concentración de amina en la solución desconocida cuando se requieren 3.60 ml del titulante, suponiendo que hay una reacción 1:1 entre la amina y el titulante.

*18-7. Calcule el coeficiente de difusión de plomo, si el tiempo de transición para una solución $5.00 \times 10^{-4}$ *M* es de 22.1 s cuando $A = 2.4$ cm$^2$; $i = 144$ $\mu$a y $n = 2$.

*18-8. El análisis de la hidroxilamina en solución ácida por cronopotenciometría ha sido descrito por Davis [*Anal. Chem.*, 35, 764 (1963)]. En estudios previos se demostró que $n = 6$ y $D = 1.40 \times 10^{-5}$ cm$^2$/s. Si el tiempo de transición fue de 41 s para una solución particular, con la corriente ajustada a 1.50 ma a través de un electrodo de 1.60 cm$^2$, calcule la concentración de hidroxilamina en la solución desconocida.

*18-9. Se analizó trietilamina por cronopotenciometría, usando un electrodo de platino en forma de disco como ánodo. Una solución estándar $4.00 \times 10^{-4}$ *M* produjo un tiempo de transición de 8.20 s. Al correr la solución desconocida, se encontró que el tiempo de transición fue menor que 1 segundo. La corriente constante se redujo a la mitad y se sustituyó el electrodo de trabajo con otro del doble de área que el original. (*a*) Anticipe la relación del tiempo de transición mostrado por la solución estándar, al tiempo mostrado por la solución antes de hacer los cambios. (*b*) ¿Cuál es la concentración de la solución desconocida si ahora muestra un tiempo de transición de 1.9 s?

*18-10. En un experimento polarográfico particular se encontró empíricamente que la constante de la corriente de difusión ($I$) para el plomo fue de 8.25 cuando $m = 32.5$ mg/s y $t = 4.3$ s. Bajo las mismas condiciones exactamente, se encuentra que la corriente de difusión del plomo para una solución desconocida, es de 4.3 $\mu$a. Calcule la concentración de plomo en la solución desconocida por el método absoluto.

*18-11. La corriente de difusión para una solución estándar de hidroquinona $1.00 \times 10^{-4}$ *M* es de 17.5 $\mu$a. Una solución desconocida de hidroquinona cuando se diluye 10 veces y se analiza polarográficamente bajo las mismas condiciones, produce una corriente de 27.9 $\mu$a. Calcule la concentración de la hidroquinona en la muestra desconocida.

*18-12. Una muestra de 1.00 g que contiene algo de hierro se disuelve y se trata, para hacer 100 ml de una solución ferrosa. Una porción de 20.0 ml de ésta se somete al proceso polarográfico produciendo una corriente de difusión de 42.0 $\mu$a. Se agregan 5.00 ml de una solución de sulfato de amonio ferroso $1.00 \times 10^{-2}$ *M* a la porción que queda de la solución inicial. Una porción alícuota de 20.0 ml de la solución resultante produce una corriente de 58.5 $\mu$a. Calcule la concentración de hierro en la muestra original.

*18-13. Para el análisis polarográfico del talio es necesario usar zinc como estándar interno. Una solución estándar que contiene el doble de la concentración de zinc como talio tiene corrientes de difusión de 1.89 $\mu$a para el $Tl^+$ y 3.50 $\mu$a para el $Zn^{++}$. Una muestra de 10.0 g de una aleación que contiene talio pero no Zn se disuelve para hacer 500 ml de solución. A 25.0 ml de esta solución se le agregan 25.0 ml de una solución de $Zn^{++}$ $1.00 \times 10^{-3}$ $M$. Se miden las corrientes de difusión y se encuentra que son de 18.2 $\mu$a para el $Tl^+$ y 14.5 $\mu$a para el $Zn^{++}$. Calcule el porcentaje de talio en la aleación.

*18-14. La concentración de azufre en un mercaptano líquido puede determinarse amperimétricamente por titulación con una solución de $AgNO_3$ 0.0200 $N$ (en reacción 1:1) usando un electrodo rotatorio de platino. En cierto análisis, 50.0 ml de una muestra desconocida libre de $H_2S$ se disuelve en 200 ml de acetona en la cual se ha disuelto el electrólito soporte del cual se ha eliminado todo el $O_2$. De los datos siguientes que muestran el número de $\mu$a de corriente correspondientes al número de ml de solución titulante usada, calcule la concentración del azufre en la solución desconocida: 0.00 ml = 0.40; 0.40 ml = 0.41; 0.60 ml = 0.40; 0.85 ml = 0.42; 1.05 ml = 0.41; 1.27 ml = 0.41; 1.49 ml = 0.42; 1.72 ml = 0.45; 1.85 ml = 0.70; 2.00 ml = 2.36; 2.17 ml = 3.80; 2.45 ml = 6.75; 2.70 ml = 8.89.

18-15. (*a*) En la siguiente titulación amperimétrica, trace la curva de titulación y determine a partir de ella el volumen de titulante correspondiente al punto de equivalencia. (*b*) Encuentre el número de g de $K_2SO_4$ presente.

Cierto volumen de $K_2SO_4$ 0.0100 $M$ se titula con $Pb(NO_3)_2$ 0.100 $M$. Los siguientes valores son los $\mu$a que se obtuvieron en los correspondientes volúmenes de titulante. Los efectos por dilución ya se han corregido. 0.0 ml = 0.8; 1.0 ml = 0.8; 2.0 ml = 0.8; 3.0 ml = 0.8; 4.0 ml = 0.9; 4.5 ml = 1.3; 5.0 ml = 4.2; 5.5 ml = 11.3; 6.0 ml = 20.0; 6.5 ml = 28.9; 7.0 ml = 37.5.

18-16. (*a*) Trace la siguiente curva amperimétrica y determine de ella el volumen de titulante correspondiente al punto de equivalencia. (*b*) ¿Cuántos g de $Pb^{++}$ se muestra que estaban inicialmente presentes?

(*c*) Una pipeta de 50 ml de $Pb(NO_3)_2$ (diluido en $KNO_3$ 0.1 $M$) se titula con $K_2Cr_2O_7$ 0.0500 $M$, precipitándose $PbCrO_4$. Los siguientes valores son el número de $\mu$a que se obtuvieron realmente a los volúmenes correspondientes de titulante: 0.0 ml = 81.56; 1.0 ml = 66.22; 2.0 ml = 48.34; 3.0 ml = 31.66; 4.0 ml = 15.25; 4.8 ml = 3.79; 4.9 ml = 2.09; 5.0 ml = 2.90; 5.1 ml = 5.10; 5.3 ml = 12.03; 5.5 ml = 21.86; 6.0 ml = 43.86. Antes de trazar la curva, corríjase por efecto de dilución multiplicando cada lectura de la corriente por $(V + v)/V$ en donde $V$ = volumen inicial de solución y $v$ = volumen total de reactivo agregado.

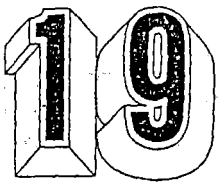
18-17. Kolthoff y Langer [*J. Am. Chem. Soc.*, 62, 3172 (1940)] obtuvieron la titulación amperimétrica de 50 ml de $CoSO_4$, aproximadamente 0.002 $M$ con $\alpha$-nitroso-$\beta$-naftol (aproximadamente 0.1 $M$) en un medio 0.2 $M$ en HAc y 0.2 $M$ en NaAc para formar un precipitado púrpura-rojizo. Las curvas de titulación obtenidas indican las siguientes lecturas: en la primera serie, el potencial fue $-1.54$ volts; en la segunda, $-0.06$ volts. Se usó un electrodo estándar de calomel como electrodo de referencia.

| *Ml de reactivo* | *Microamperes en la serie 1* | *Microamperes en la serie 2* |
|---|---|---|
| 0.00 | 5.90 | 0.10 |
| 2.00 | 3.45 | 0.12 |
| 3.00 | 2.25 | 0.13 |
| 4.00 | 1.05 | 0.14 |
| 4.50 | 3.40 | 2.70 |
| 5.00 | 8.90 | 7.90 |

(*a*) Registre estas lecturas en un papel para gráficas y determine la lectura de la bureta en el punto de equivalencia en cada caso. (*b*) Dé la razón de la diferencia en apariencia entre las curvas obtenidas en las dos titulaciones. (*c*) ¿Qué relación molar aproximada se muestra entre el metal y el precipitante?

**18-18.** Una solución que contiene $1.0 \times 10^{-3}$ moles/l de ion metálico reducible en un electrólito de soporte da una corriente de difusión promedio de 6.00 $\mu$a. La constante de la corriente de difusión en este caso es de 4.00 y del capilar fluyen 1.25 mg/s de Hg. ¿Cuál es el tiempo de goteo?

**18-19.** El coeficiente de difusión de cierto ion divalente reducible a una concentración de $2.1 \times 10^{-3}$ *M* en una solución de electrólito de soporte es de $1.0 \times 10^{-5}$ cm$^2$/s. (*a*) Si el capilar de entrega es de tal tamaño que el producto de los últimos dos términos de la ecuación de Ilkovic es de 2.60 y el ion se reduce a metal, calcule la corriente de difusión promedio. (*b*) Si las gotas caen cada 5.0 s, ¿cuál es la frecuencia de flujo del Hg?



# Titulaciones Culombimétricas

## 19-1 Principios fundamentales de la culombimetría

En una titulación culombimétrica el punto de equivalencia se establece por métodos potenciométricos, conductimétricos o indicadores de color, pero el reactivo, en vez de agregarse de una bureta, se genera por electrólisis. De este modo no se requieren soluciones estándares y el reactivo generado puede ser uno (por ejemplo, $Br_2$ o $Cl_2$) que, por su inestabilidad, no puede usarse como solución estándar del modo convencional. La cantidad de reactivo se determina a partir del tiempo y de la corriente que se requieren para alcanzar el punto de equivalencia, con base en la ley de Faraday (véase la sección 15-3),

$$\frac{\text{Tiempo (s)} \times \text{número de ma}}{96\,500} = \text{número de m.eq.}$$

Normalmente, de esta manera se determinan cantidades pequeñas y debe usarse un dispositivo para mantener una corriente constante. El tiempo puede determinarse por medio de un cronómetro, pero es mejor usar un contador eléctrico de tiempo controlado por la misma corriente. También es importante, en una determinación dada, hacer una determinación piloto con una cantidad conocida de constituyente para determinar la eficiencia de la corriente.

Como ejemplo de una titulación culombimétrica, considérese la titulación de un ácido. La solución diluida del ácido por titularse se agrega a una solución moderadamente concentrada de NaBr. Se usa un ánodo de platino y un cátodo de plata. Se inicia la electrólisis, se mantiene constante la corriente y se determina potenciométricamente el valor del pH de la solución bien agitada, a intervalos frecuentes de tiempo durante la electrólisis. Se puede graficar una curva de titulación (pH contra tiempo) para determinar el punto de equivalencia, o la electrólisis puede conducirse sólo hasta el punto en donde se alcance un valor apropiado del pH. Las reacciones en los electrodos son:

ánodo: $2Ag + 2Br^- \longrightarrow 2AgBr + 2e$
cátodo: $2H_2O + 2e \longrightarrow 2OH^- + H_2$

En efecto, el ácido está siendo titulado por los iones hidroxilo generados. Si, por ejemplo, se requieren 350 s para que una corriente de 0.100 amp lleve la solución al punto de equivalencia con una eficiencia de corriente del 100%, entonces

$$\frac{350 \times 100}{96{,}500} = 0.363 \text{ meq. ácido}$$

estaban presentes en la muestra agregada.

Utilizando una solución de un electrólito inerte (por ejemplo, $Na_2SO_4$), electrodos de platino y compartimientos separados para el ánodo y para el cátodo (conectadas sólo por un puente electrólito agar) las reacciones en los electrodos son:

ánodo: $H_2O \longrightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e$
cátodo: $2H_2O + 2e \longrightarrow 2OH^- + H_2$

En este caso, un ácido puede en efecto, titularse en el compartimiento catódico y un álcali puede titularse en el compartimiento anódico.

Ciertos agentes reductores pueden titularse culombimétricamente. Con electrodos de platino y una celda de dos compartimientos, la electrólisis de una solución de KBr o KI se desarrolla conforme a las ecuaciones

ánodo: $2Br^- (2I^-) \longrightarrow Br_2 (I_2) + 2e$
cátodo: $2H_2O + 2e \longrightarrow 2OH^- + H_2$

Si una solución de arsénico(III) está presente en el compartimiento anódico, puede titularse aquélla por el $Br_2$ o $I_2$ liberados:

$$AsO_3^{3-} + Br_2 (I_2) + 2OH^- \longrightarrow AsO_4^{3-} + 2Br^- (2I^-) + H_2O$$

La titulación culombimétrica de un agente oxidante como el permanganato, el dicromato o una sal cérica, puede realizarse teniendo presente en el compartimiento catódico que contiene el agente oxidante, un considerable exceso de sal férrica. La reacción catódica principal es la reducción de iones férricos (puesto que éstos están presentes en alta concentración). Los iones ferrosos formados, a su vez, reducen el agente oxidante que se está titulando:

ánodo: $H_2O \longrightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e$
cátodo: $2Fe^{3+} + 2e \longrightarrow 2Fe^{++}$

## PROBLEMAS

*19-1. Una solución de NaBr 0.200 $M$ tiene un pH de 6.50. Se le agrega una pipeta de 25 ml de solución diluida de HCl. Con un cátodo de Pt y un ánodo de Ag se titula culombimétricamente con una corriente que se mantiene a $6.0 \times 10^{-3}$ amp. Al final de 8 min 20 s un medidor de pH muestra que el pH de la solución es nuevamente de 6.50. Suponiendo 100% de eficiencia en la corriente, (*a*) ¿cuál fue la normalidad de la solución ácida

agregada y (*b*) qué volumen de $H_2$ gaseoso (seco en condiciones estándares) se desprendió en el culombímetro durante la titulación?

*19-2. En la titulación culombimétrica del dicromato, ¿cuántos g de $K_2Cr_2O_7$ corresponden a 1.00 $\mu$a-s? Escriba las ecuaciones para las reacciones en el cátodo y en el ánodo en tal titulación.

*19-3. Una solución que contiene una cantidad moderada de KI, una cantidad pequeña de $NaHCO_3$ y una cantidad mínima de sal de Sb(III), se electroliza en el compartimiento anódico de una celda culombimétrica. Se usa una solución de $Na_2SO_4$ en el compartimiento catódico y un puente de sal que contiene solución de $Na_2SO_4$ conecta los dos compartimientos. Se agrega almidón a la porción anódica y la electrólisis se realiza hasta que la solución justamente se torna azul. Después se introduce una pipeta de una solución que contiene 80 mg de Sb(III) en el compartimiento anódico y la solución se titula culombimétricamente a una intensidad de corriente que se mantiene a 0.0500 amp hasta que el color azul justamente reaparece. (*a*) Suponiendo una eficiencia de 100% en la corriente, ¿cuántos minutos fueron registrados durante la titulación por el medidor de tiempo insertado en el circuito? (*b*) Escriba las ecuaciones para las reacciones anódica y catódica.

*19-4. Una muestra de 1.05 g de un sólido que contiene una cantidad desconocida de arsénico se disuelve en agua y el arsénico se convierte en arsenito. La solución se diluye hasta tener 100 ml y se titulan porciones de 25.0 ml, usando yodo electrogenerado. La corriente constante muestra un potencial de 25 mv a través de una resistencia de precisión de 10.0 ohms y requiere 125 s para alcanzar el punto final del almidón. (*a*) Calcule el porcentaje de arsénico en la muestra desconocida. (*b*) Escriba las ecuaciones balanceadas para las reacciones electródicas y para la reacción de titulación.

*19-5. Miller y Hume [*Anal. Chem.*, **32**, 524 (1960)] describieron una titulación culombimétrica del cobre en latón usando sulfhidrilo. El grupo sulfhidrilo se electrogenera del complejo mercúrico del ácido tioglicólico. Una muestra de 1.00 g del latón se disuelve en 100 ml de ácido. El tiempo de electrólisis requerido para alcanzar el punto de equivalencia del piloto (determinado amperimétricamente con un electrodo de mercurio pM) fue de 1.45 s a una corriente constante de 22.5 ma. A esta misma solución piloto se le agregaron 10.0 ml de la solución desconocida. La solución resultante requirió 65.7 s para alcanzar el punto de equivalencia. Calcule el porcentaje de cobre en el latón.

*19-6. La electrogeneración del anión radical bifenil y su aplicación al análisis de la benzofenona ha sido descrito por Maricle [*Anal. Chem.*, **35**, 683 (1963)]. Una muestra sólida de 1.00 g que contiene algo de benzofenona se disuelve en una solución de dimetilformamida que contiene bifenil y bromuro de tetra-n-butil-amonio, el cual fue pretitulado al punto final potenciométrico. La muestra se tituló con anión radical bifenil electrogenerado, para lo cual se requirieron dos moles de anión monorradical por mol de benzofenona. Se usó una corriente de 18.5 ma por 142 s. Calcule el porcentaje en peso de benzofenona en la muestra desconocida.

19-7. En la titulación culombimétrica de un álcali, ¿cuántos g de iones hidroxilo corresponden a un $\mu$a-s?

19-8. Una solución de $K_2Cr_2O_7$ se tituló culombimétricamente de la manera siguiente. La solución también contenía 2 ml de $H_2SO_4$ 18 *N*, 1 ml de $H_3PO_4$ al 85% y 15 ml de sulfato de amonio férrico 6 *N*. La electrólisis se hizo a 20.0 ma y el punto final, encontrado poten-

ciométricamente, ocurrió al final de 241.2 s. (*a*) Encuentre el número de mg de Cr presentes en la muestra y muestre la apariencia general de la curva de titulación (fem contra tiempo). (*b*) Escriba las ecuaciones de las reacciones en el ánodo y en el cátodo.

# QUINTA PARTE

## Métodos Ópticos de Análisis

# Métodos de Absorción

## 20-1 Principios

La sola absorción de la luz por un compuesto dado se ha usado ampliamente como un medio para el análisis. Los primeros trabajos se realizaron con comparadores de color que requerían comparaciones directas contra estándares. El desarrollo de métodos instrumentales ha hecho posible muchos refinamientos en métodos colorímetros y ha ampliado el campo para incluir la absorción en muchas regiones del espectro además de las visibles. Según el compuesto y el tipo de absorción que se esté midiendo, la muestra puede encontrarse en los estados sólido, líquido o gaseoso. En las regiones ultravioleta y visible, la muestra generalmente se disuelve para formar una solución diluida; en la región infrarroja se utiliza una mayor variedad de técnicas para el manejo de las muestras.

Los siguientes términos se usan frecuentemente en los métodos por absorción:

$P_0$ o $I_0$ = intensidad de la luz incidente (o sea, la luz que entra a la muestra)
$P$ o $I$ = intensidad de la luz transmitida (o sea, la luz que sale de la muestra)
$b$ = longitud de la trayectoria de la muestra (normalmente en cm)
$c$ = concentración del soluto en el medio de la muestra
$T = \frac{P}{P_0}$ = transmitancia de la muestra (la relación de la potencia radiante transmitida por la muestra a la potencia que incide sobre la muestra)
$100T$ = porcentaje de transmitancia de la muestra
$A = \log \frac{P_0}{P}$ = absorbancia (densidad óptica) de la muestra

Hay dos leyes fundamentales en los métodos de absorción. La *ley de Lambert* (o de *Bouguer*) establece que

*En una muestra homogénea, la intensidad de la luz monocromática plano-paralela que entra a una muestra en forma normal a*

*su superficie disminuye exponencialmente mientras que la longitud de la trayectoria de absorción aumenta aritméticamente:*

$$\frac{P}{P_0} = e^{-kb}$$

*en donde k es una constante cuyo valor depende de la naturaleza del soluto, de la longitud de onda de la luz, de la concentración de la solución y frecuentemente de la naturaleza del medio. El símbolo* e *es la base de los logaritmos naturales (neperianos = 2.718· · ·)*

La *ley de Beer* (o de *Bernard*) establece que:

*Cuando la luz monocromática paralela pasa a través de una solución, la intensidad de la luz transmitida decrece exponencialmente, mientras que la concentración de la solución aumenta aritméticamente:*

$$\frac{P}{P_0} = e^{-k'c}$$

*en donde k' es una constante cuyo valor depende de la naturaleza del soluto, de la longitud de onda de la luz, de la longitud de la capa absorbente y de la naturaleza del medio.*

Estas leyes se combinan con frecuencia en una sola que se conoce comúnmente como la *ley de Lambert-Beer* y que utiliza una sola constante:

$$\log \frac{P_0}{P} = abc \qquad \text{o} \qquad A = abc$$

La constante $a$ se llama *absorbencia* y la concentración $c$ se expresa en gramos por litro. En los casos en que $c$ está en unidades molares, se usa el símbolo $\epsilon$ en vez de $a$ y se llama *absorbencia molar.*

**Ejemplo 1** Si con un rayo de luz monocromática, el 65.0% de la luz incidente se absorbe en su paso a través de una columna de cierta solución coloreada, (*a*) ¿cuál es la absorbancia de la solución y (*b*) qué fracción de la luz incidente sería transmitida si la longitud de la columna fuese sólo de las $\frac{4}{5}$ partes?

*Solución*

(*a*) Porcentaje de transmitancia $= 100 \times \frac{I}{I_o} = 35.0$

$$\text{Absorbancia} = \log \frac{I_o}{I} = \log 2.86 = 0.456 \qquad \textit{Resp.}$$

(*b*) $$\log \frac{I_o}{I} = \frac{4}{5} \times 0.456 = 0.365$$

$$\frac{I_o}{I} = 2.32$$

$$\frac{I}{I_o} = \text{transmitancia} = 0.431 \qquad \textit{Resp.}$$

Se conocen muchas desviaciones de la ley de Beer tanto químicas como instrumentales. Para que la ley sea aplicable, es preciso que las especies químicas presentes en la muestra no cambien en función de la concentración. En la solución, uno debe estar pendiente de los efectos de los solventes, de la disociación, de la ionización, etc. En correspondencia, el grado de divergencia de la ley puede ofrecer un medio para estudiar el fenómeno particular que está ocurriendo.

Hasta antes del desarrollo de los dispositivos fotoeléctricos para medir las intensidades de la luz, los métodos colorimétricos se basaban casi exclusivamente en la comparación visual del color de una solución de concentración conocida, con el color de la solución desconocida. Esto se realizaba de varias maneras. En un método se usaban una serie de tubos cilíndricos largos (*tubos de Nessler*): en otro, las profundidades de observación se ajustaban para obtener intensidades iguales (*colorímetro de Duboscq.*)

La radiación monocromática tiene muchas ventajas sobre las fuentes de luz blanca. Por ejemplo, un componente coloreado puede analizarse en presencia de varios componentes de diferente color. Existen *fotómetros de filtro*, que incorporan filtros para seleccionar la región de la longitud de onda para las mediciones, en diseño de un solo haz o de doble haz. Como su nombre lo indica, un instrumento de un solo haz tiene solo un rayo o haz de luz que se dirige a través del portacelda. Primero se coloca el patrón dentro del portacelda y se ajusta el instrumento al 100% de transmitancia. Después se retira el patrón y se mide la absorbancia de la muestra. Con un instrumento de doble haz, el rayo de luz generalmente se divide en dos; una porción se dirige a través del patrón y la otra, a través de la muestra, en forma simultánea. Así, un instrumento de doble haz compensa los cambios a corto plazo en la intensidad de la lámpara y en la respuesta del detector.

Los *espectrofotómetros* proporcionan mayor ventaja sobre los fotómetros porque el dispositivo que se usa para seleccionar la longitud de onda de la radiación (espectroscopio monocromático) tiene varias aplicaciones. Estos instrumentos también pueden ser del tipo de haz sencillo o doble. Un espectrofotómetro registrador de doble haz permite la medición directa de un espectro de absorción, el cual frecuentemente puede usarse para propósitos tanto cualitativos como cuantitativos.

**Ejemplo 2** Las soluciones de fluoreno (difenilenemetano) en benceno pueden analizarse haciendo uso de su absorbancia a 301 m$\mu$, donde $\epsilon = 1.10 \times 10^4$ ($\log \epsilon = 4.04$). Si una solución de fluoreno de concentración desconocida en benceno muestra una absorbancia de 0.720 en una celda de 1.00 cm, ¿cuál es la concentración del fluoreno?

*Solución* Utilizando la ley de Beer,

$$A = \epsilon bc$$
$$0.720 = (1.10 \times 10^4)(1.00)(c)$$
$$c = 6.55 \times 10^{-5}\ M \qquad \textit{Resp.}$$

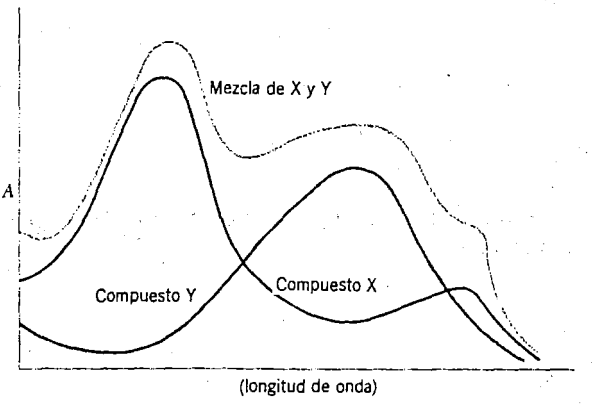



**Fig. 19. Espectros de absorción de dos compuestos, X y Y y una mezcla equimolar de X y Y.**

El análisis de mezclas también es simple si cada compuesto en la mezcla muestra una absorción en una región en donde ninguna otra especie absorbe. En estos casos los datos se tratan independientemente por cada compuesto. En la mayoría de las mezclas, sin embargo, más de un compuesto puede absorber a una longitud de onda dada; pero esto no imposibilita el análisis de la mezcla, siempre que se disponga del espectro de absorción para cada compuesto puro presente en la mezcla. Si se supone que la ley de Bèer es aplicable y puesto que las absorbancias son aditivas, la absorbancia total a cualquier longitud de onda será el resultado de la suma de las absorbancias de los componentes individuales a esa longitud de onda. Esto se ilustra en la figura 19.

Por medio de una serie de ecuaciones simultáneas a diferentes longitudes de onda (por ejemplo, a 300 y a 400 m$\mu$ en la Fig. 19), es posible analizar los diversos componentes presentes en una mezcla, usando métodos de absorción.

**Ejemplo 3** Una solución $1.0 \times 10^{-3}$ $M$ de un colorante (X) muestra una absorbancia de 0.20 a 450 m$\mu$ y una absorbancia de 0.05 a 620 m$\mu$. Una solución $1.0 \times 10^{-4}$ $M$ de un colorante (Y) muestra una absorbancia de 0.00 a 450 m$\mu$ y una absorbancia de 0.42 a 620 m$\mu$. Calcule la concentración de cada colorante presente en una solución la cual exhibe una absorbancia de 0.38 y 0.71 a 450 y 620 m$\mu$, respectivamente. Se usa la misma celda para hacer todas las mediciones.

*Solución*

1. Calcule las absorbencias molares de cada especie a ambas longitudes de onda. Aplique $A = \epsilon bc$ en cada longitud de onda:

Para el colorante (X):

$$\epsilon = \frac{0.20}{10^{-3}} = 200 \text{ a } 450 \text{ m}\mu$$

$$\epsilon = \frac{0.05}{10^{-3}} = 50 \text{ a } 620 \text{ m}\mu$$

Para el colorante (Y):

$$\epsilon = 0.00 \text{ a } 450 \text{ m}\mu$$

$$\epsilon = \frac{0.42}{10^{-4}} = 4\,200 \text{ a } 620 \text{ m}\mu$$

2. La absorción a cada longitud de onda por la muestra será igual que la suma de las absorciones individuales.

$$A_{450} = (\epsilon_x)(c_x) + (\epsilon_y)(c_y)$$

$$A_{620} = (\epsilon_x)(c_x) + (\epsilon_y)(c_y)$$

$$0.37 = 200(c_x) + 0.00(c_y)$$

$$0.71 = 50(c_x) + 4{,}200(c_y)$$

$$c_x = \frac{0.38}{200} = 1.9 \times 10^{-3}\ M \qquad \textit{Resp.}$$

$$0.71 = (50)(1.9 \times 10^{-3}) + (4{,}200)(c_y)$$

$$c_y = \frac{(0.71) - (50)(1.9 \times 10^{-3})}{(4\,200)} = 1.46 \times 10^{-4}\ M \qquad \textit{Resp.}$$

## PROBLEMAS

*20-1. (*a*) ¿Qué porcentaje de la luz incidente a una longitud de onda dada se transmite por un medio que, a esa longitud de onda, tiene absorbancia de 1.176? (*b*) ¿Cuál es la absorbancia de una solución que absorbe $\frac{2}{3}$ de la luz incidente?

*20-2. Una muestra de 250 ml de agua potable se va a analizar para determinar su porcentaje de $NH_3$. Se diluye con 250 ml de agua libre de $NH_3$, se agrega $Na_2CO_3$ y la mezcla se destila. Se ponen tres fracciones separadas de 50 ml cada una en tubos de Nessler de 50 ml que contienen reactivo de Nessler, el cual da un color amarillo-naranja con pequeñas cantidades de $NH_3$.

Se prepara una solución madre disolviendo 3.82 g de $NH_4Cl$ en un litro de agua libre de $NH_3$, tomando 10 ml de esta solución y diluyendo nuevamente hasta tener un litro. Se prepara una serie de estándares colocando volúmenes variables de la solución madre en tubos de Nessler de 50 ml, agregando reactivo de Nessler y diluyendo hasta tener 50 ml.

Se encuentra que la primera fracción del destilado de la muestra coincide en color con el estándar que contiene 1.7 ml de la solución madre; la segunda fracción coincide con el estándar que contiene 0.3 ml de la solución madre; la tercera fracción se encuentra que no contiene $NH_3$ en forma apreciable.

Calcule la cantidad en p.p.m. de nitrógeno (presente como $NH_3$) en el agua potable original.

*20-3. Una muestra de acero de la Bureau of Standards (Oficina de Normas) que contiene 0.410% de Mn y que pesa 1.00 g y una muestra de acero similar de contenido desconocido de Mn, que pesa 1.10 g se disuelven separadamente en $HNO_3$ y se oxida el Mn a permanganato con peryodato. Las dos soluciones se diluyen al mismo volumen y se

comparan en un colorímetro de profundidad variables. La coincidencia de intensidades de color está en un punto en donde la profundidad de la solución estándar es 10% menor que la de la otra solución. (*a*) Calcule el porcentaje de Mn en la solución desconocida, suponiendo que la ley de Beer es válida dentro del pequeño intervalo de las concentraciones incluidas. (*b*) Escriba una ecuación para la oxidación del peryodato.

*20-4. Se encuentra que una columna de una solución de $KMnO_4$ tiene una transmitancia de 0.340 para la luz de una longitud de onda de 525 mμ. ¿Cuál sería la transmitancia de la luz a través de una solución similar en una columna de $\frac{1}{5}$ de longitud?

*20-5. Una solución de cierta sustancia coloreada a una concentración de $A$ tiene una transmitancia de 80.0%. Si la ley de Beer es aplicable, ¿cuál sería la transmitancia a una concentración de $3A$?

*20-6. El manganeso se determina colorimétricamente como permanganato midiendo la absorción de luz verde monocromática. Una solución estándar absorbe en una celda de absorción de 5.00 cm de longitud el 10.0% de la luz, mientras que una muestra desconocida en una celda de 1.00 cm de longitud absorbe el 50.0% de la luz. La solución estándar contiene 2.00 mg de Mn por litro. ¿Cuál es la concentración (en mg/l) del Mn en la solución desconocida?

*20-7. Cierta solución a concentración $A$ absorbe 70.0% de la luz que pasa a través de ella. Si la ley de Beer es aplicable, ¿qué porcentaje de la luz sería transmitida a una concentración de la tercera parte?

*20-8. Se ha demostrado que, en la determinación colorimétrica del sílice en forma de silicomolibdato azul, los colores de transmitancia de las soluciones del compuesto siguen muy de cerca la ley de Beer cuando se usa luz de la longitud de onda apropiada. Por medio de un espectrofotómetro, se encontró que el porcentaje de transmitancia de una solución que contenía 0.020 mg de $SiO_2$ fue de 77.3; la del mismo volumen de solución que contenía 0.10 mg de $SiO_2$ fue de 36.7. ¿Cuál es el valor calculado del porcentaje de transmitancia del mismo volumen de una solución que contiene 0.060 mg de $SiO_2$?

*20-9. En la determinación colorimétrica del Mn en una aleación, la muestra desconocida A y la aleación estándar B de composición conocida se disolvieron y se analizaron en paralelo. En cada caso el Mn se oxidó a permanganato con peryodato y las soluciones se diluyeron al mismo volumen. En un espectrofotómetro con un filtro adecuado la muestra desconocida y el estándar registraron transmitancias de 70.0% y 65.0%, respectivamente. Suponiendo que la ley de Beer es aplicable, si las dos soluciones de permanganato se colocaran en un colorimetro en el cual las profundidades de las soluciones se variaran hasta que hubiese coincidencia en las intensidades de luz transmitida, ¿cuál sería la relación de profundidades de las dos soluciones?

*20-10. El espectrofotómetro de Coleman tiene dos escalas adyacentes, una marcada como "absorbancia" y la otra marcada como "% $T$". (*a*) ¿Qué valor numérico en la última corresponde a 0.523 en la primera? (*b*) ¿Cuál es la absorbancia de un medio si el 75.0% de la luz se absorbe durante su paso a través del medio?

*20-11. Si la absorbencia molar del ciclopentadieno es de $3.20 \times 10^3$ a 2400 Å, ¿cuál será la absorbancia de una solución $5.00 \times 10^{-5}$ $M$ en una celda de 5.00 cm cuando se mide a esa longitud de onda?

*20-12. Calcule la absorbencia de la 2-naftilamina si una solución de 10.0-$\mu$g/ml exhibe una absorbancia de 0.400 cuando se mide en una celda de 1.00 cm.

*20-13. Los datos siguientes se determinaron previamente. Calcule la concentración de P y de R en la mezcla.

| *Compuesto* | *Absorbancia a* 365 m$\mu$ | *Absorbancia a* 470 m$\mu$ | *Concentración* |
|---|---|---|---|
| P | 0.150 | 0.642 | $1.00 \times 10^{-4}$ *M* |
| R | 0.684 | 0.088 | $2.00 \times 10^{-4}$ *M* |
| Mezcla desconocida | 0.721 | 0.604 | ? |

*20-14. El análisis de trazas de rutenio como su complejo 1-nitroso-2-naftol ha sido publicado en la literatura [*Anal. Chem.*, **38**, 221 (1966)]. La absorbencia molar es $1.83 \times 10^4$ a 645 m$\mu$. Después del tratamiento apropiado de una muestra de 20.2 mg de mineral de zinc-magnesio, incluyendo la separación del tetraóxido de rutenio, la absorción de los 25.0 ml de muestra resultante se mide y se encuentra que es de 0.250, usando una celda de 2.00 cm. Calcule la concentración de rutenio en el mineral (en porcentaje en peso).

*20-15. Una solución de 3.00 ml de permanganato de concentración desconocida se coloca en una celda de absorción de 1.00 cm. Se encuentra que su absorbancia es de 0.184. A la muestra en la celda de absorción se le agrega 1.00 ml de una solución de permanganato $5.00 \times 10^{-3}$ *M* y la absorción se mide nuevamente y se encuentra que es de 0.424. Calcule la concentración de la solución desconocida de permanganato en términos de (*a*) molaridad y (*b*) de mg de $MnO_4^-$ por ml.

*20-16. Dos compuestos A y B absorben radiación a 3660 Å. Pueden distinguirse entre sí porque el compuesto A se descompone con esta radiación, mientras que el compuesto B, no. El producto de la fotólisis del compuesto A no absorbe a 3660 Å. Calcule la relación de concentración de A:B en la mezcla desconocida usando los datos siguientes (todas las mediciones hechas con el mismo instrumento y bajo las mismas condiciones): absorbencia molar de A a 3660 Å = 2,440; absorbencia molar de B a 3660 Å = 4,780; absorbancia de la mezcla a 3660 Å = 0.754; absorbancia inicial de la mezcla a 3660 Å siguiendo la fotólisis completa de A = 0.555.

*20-17. Una serie de muestras estándares de vanadio y una muestra desconocida se tratan para formar el ion peroxivanádico, que es amarillo y absorbe a 455 m$\mu$. Se obtuvieron los siguientes datos. Cada par de valores muestra la absorbancia correspondiente a la concentración molar del vanadio: $4.00 \times 10^{-5}$—0.140; $6.70 \times 10^{-5}$—0.234; $1.00 \times 10^{-4}$ — 0.350; $1.40 \times 10^{-4}$ — 0.490; $2.20 \times 10^{-4}$ — 0.769; desconocido —0.385. (*a*) ¿Se sigue la ley de Beer? (*b*) ¿Cuál es la concentración del vanadio en la muestra desconocida?

## 20-2 Titulaciones fotométricas

Se ha comprobado que la aplicación de los métodos de absorción para determinar el punto final en una titulación es una técnica valiosa. Algunas de las llama-

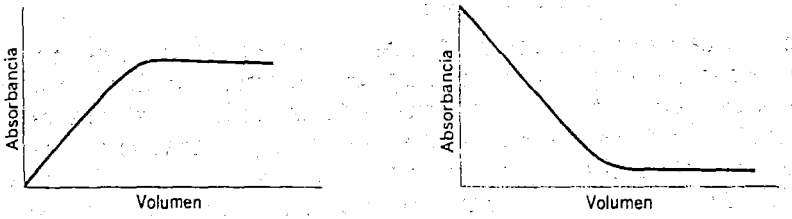



Fig. 20 Curvas típicas de titulación fotométrica

das titulaciones fotométricas siguen el cambio en la concentración de algunas especies absorbentes de luz, durante el curso de una titulación. Puede obtenerse una gran variedad de curvas de titulación fotométrica; éstas tienen en común, con otros métodos de titulación, la propiedad de que sólo se necesitan efectuar unas cuantas mediciones a cada lado del punto de equivalencia para obtener resultados precisos. En la figura 20 se muestran dos curvas típicas.

## PROBLEMAS

*20-18. Perry y Dollman describieron una titulación espectrofotométrica para determinar tierras alcalinas en presencia de haluros de álcalis [*Anal. Chem.*, 36, 1783 (1964)]. El complejo EDTA de tierra alcalina se forma primero; luego se forma el complejo EDTA del álcali y este complejo tiene una fuerte absorbancia a 222 m$\mu$. Una muestra de 1.25 g de cloruro de sodio se disuelve para preparar una solución amortiguadora de 5.00 ml. 2.00 ml de esta solución se titulan espectrofotométricamente a 222 m$\mu$ en la celda de absorción con una solución de EDTA $1.00 \times 10^{-3}$ *M*. Se hicieron las siguientes mediciones de absorbancia:

| Vol.: | 0.0 | 0.5 | 1.0 | 2.0 | 2.5 | 3.0 | 3.5 | 4.0 | 5.0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Abs.: | 0.10 | 0.11 | 0.11 | 0.12 | 0.13 | 0.17 | 0.23 | 0.27 | 0.36 |

Calcule el porcentaje de calcio presente en el cloruro de sodio, suponiendo un patrón despreciable.

*20-19. En una mezcla hay presentes dos compuestos (A y B) que muestran una absorción a 275 m$\mu$. Con la adición de ácido, la absorción del compuesto B a 275 m$\mu$ se elimina, mientras que la del compuesto A permanece inafectada. (*a*) Trace la forma general de la curva de titulación fotométrica cuando la mezcla se titule con ácido estándar. (*b*) Usando los siguientes datos, calcule la relación de las concentraciones de A:B.

| | |
|---|---|
| Absorbencia del compuesto A: | $3.00 \times 10^3$ a 275 m$\mu$ |
| Absorbencia del compuesto B: | $8.00 \times 10^2$ a 275 m$\mu$ |
| Absorbencia inicial (celda de 1 cm): | 0.655 |
| Volumen inicial: | 50.0 ml |
| Volumen del titulante: | 14.5 ml |
| Concentración del titulante: | 0.0178 *M* |

Un mol de compuesto B equivale a 1 mol de ácido.

## 20-3 Espectrofotometría de precisión

En la práctica normal de la espectrofotometría, los errores llegan a ser relativamente grandes en ambos extremos de la escala de absorbancia. Como un medio para aliviar esta situación, frecuentemente se utiliza la técnica de la espectrofotometría de precisión, a veces llamada espectrofotometría diferencial. Por ejemplo, si se sabe que las muestras tienen alrededor del 5% de transmitancia, se utiliza sólo una porción muy pequeña de la escala. Sin embargo, si se prepara una solución estándar del 10% de transmitancia y se amplía su escala para leer el 100% de transmitancia y no cambiar la transmitancia del 0%, es posible medir las muestras bajo condiciones de mucha mayor precisión.

Para análisis de trazas en la región de alto porcentaje de transmitancia, puede seguirse un procedimiento similar: el solvente se usa para ajustar el instrumento a 100% de transmitancia y una solución diluida de concentración conocida se usa para ajustar la transmitancia a 0%. La expansión de la escala y la mejora correspondiente en la precisión depende, entonces, de la concentración de la solución de estandarización y de la habilidad para variar los ajustes de transmitancia del 0% del espectrofotómetro en un amplio intervalo.

Si se desea analizar una solución de absorbancia intermedia bajo condiciones de alta precisión, se preparan dos soluciones estándares (una ligeramente más concentrada y la otra un poco menos concentrada que la desconocida) y se usan para ajustar las transmitancias 0% y 100%, respectivamente.

**Ejemplo 1** El *p*-nitroanisol en agua exhibe una intensa absorción ($\log \epsilon = 4.00$) a 313 m$\mu$, la cual puede usarse para propósitos analíticos. Las muestras, cuando se preparan de la manera estándar, muestran absorbancias mayores que una a 313 m$\mu$, en donde la absorción se debe sólo al *p*-nitroanisol. Para mejorar la precisión del método se decide usar una técnica diferencial y se ajusta el 0% $T$ usando la pantalla opaca del instrumento. Se usa una solución $1.00 \times 10^{-4}$ $M$ del anisol en una celda de 1.00 cm para ajustar el 100% $T$. Sobre esta escala, bajo las mismas condiciones, una solución desconocida da una lectura de 30.2% $T$. Calcule la concentración de la solución desconocida.

*Solución* La solución estándar daría 10.0% $T$ en la escala normal:

$$A = (1.00 \times 10^4)(1.00)(1.00 \times 10^{-4}) = 1.00$$
$$\% T = 10.0\%$$

Por tanto, la escala se ha ampliado diez veces y el % $T$ verdadero de la solución desconocida debe ser de 3% $T$. Utilizando este valor, es fácil conocer su concentración.

$$-\log 0.03 = (10^4)(1)(\text{concent.})$$
$$\text{concent.} = 1.52 \times 10^{-4}\ M \qquad \textit{Resp.}$$

### PROBLEMAS

*20-20. El complejo iónico ferroso de ortofenantrolina puede usarse para analizar el hierro(II) utilizando la absorción de este complejo a 508 m$\mu$. Se sabe que un grupo de

muestras contienen entre 0.1 y 0.2 g de Fe. Una muestra conocida con 0.100 g de Fe por litro se trata adecuadamente y la absorbancia en un fotómetro de filtro se ajustó a 0. Después se midió la absorbancia de un segundo estándar (0.200 g de Fe por litro) y se encontró que era de 0.795. Calcule la concentración de una muestra desconocida que muestra una absorbancia de 0.650 cuando se prepara y se analiza en forma semejante a las estándares.

*20-21. El ácido estífnico muestra una absorción máxima a 400 m$\mu$ ($\log \epsilon = 4.20$). Un investigador desea analizar el ácido estífnico con gran precisión en el intervalo de concentración de $4.00 \times 10^{-5}$ $M$ a $4.10 \times 10^{-5}$ $M$. Se prepararon dos soluciones estándares a estas concentraciones y se usaron para ajustar las posiciones 100 y 0% $T$, respectivamente. Después se corrió la solución desconocida en condiciones similares, mostrando un 82.5% $T$. Calcule la concentración de la solución desconocida, suponiendo que se cumple la ley de Beer dentro del intervalo de esta concentración.

*20-22. El compuesto X muestra sólo una absorción muy débil máxima a 330 m ($\log \epsilon = 1.40$). Para el análisis de las trazas de este compuesto, es esencial que la escala se amplíe tanto como sea posible. El 100% $T$ se ajusta usando el solvente y para ajustar el 0% $T$ se usa una solución $1.00 \times 10^{-4}$ $M$. Se hacen determinaciones por cuadruplicado en una solución de concentración desconocida con lo cual se obtienen los siguientes resultados: 38.6, 38.2, 39.0 y 38.6% $T$. Calcule la concentración de la solución desconocida.

## 20-4 Evaluación de las propiedades físicas mediante datos espectrofotométricos

Los métodos espectrofotométricos pueden aplicarse para determinar una gran variedad de constantes físicas y propiedades. La constante de disociación de un indicador u otro compuesto puede medirse frecuentemente mediante datos espectroscópicos. Por ejemplo, para determinar el valor p$Ka$ de un ácido orgánico, es necesario evaluar las absorbencias molares de las formas ácidas o básicas del compuesto a las longitudes de onda de máxima absorción para ambas especies. Después, usando una solución amortiguadora del compuesto, cuyo pH está dentro de 0.5 unidades pH del valor p$Ka$, la absorción se mide a las dos longitudes de onda determinadas previamente. El cálculo de la concentración de cada una de las especies presentes y su aplicación en la siguiente ecuación permite calcular el valor p$Ka$ para el ácido orgánico.

$$pKa = pH - \log \frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}$$

Los valores p$Ka$ también pueden obtenerse registrando la absorbancia a una longitud de onda específica contra el pH para una serie de soluciones. A la longitud de onda seleccionada, debe haber un cambio considerable en la absorbancia al ir de una especie a la otra.

**Ejemplo 1** El $\beta$-Naftol es un ácido orgánico débil con una disociación constante en la región del pH 9 al pH 10. Los siguientes datos pertenecen al sistema:

| | $\log \epsilon$ (285 $m\mu$) | $\log \epsilon$ (346 $m\mu$) |
|---|---|---|
| $\beta$-Naftal | 3.49 | 0.00 |
| $\beta$-Anión de naftal | 3.70 | 3.47 |

En una solución amortiguadora transparente (fuerza iónica 1.1) y que contiene $\beta$-naftol $1.00 \times 10^{-4}$ $M$, se encontró que el valor del pH fue de 9.20; la absorbancia a 285 $m\mu$ fue de 0.373 y a 346 $m\mu$ fue de 0.0981. Calcule el valor de p$Ka$ del $\beta$-naftol. (Todas las mediciones se hicieron usando una celda de 1 cm y de acuerdo a la ley de Beer.)

*Solución*

ROH: $\epsilon_{285} = 3{,}087$ $\epsilon_{346} = 0$

$RO^-$: $\epsilon_{285} = 5{,}010$ $\epsilon_{346} = 2{,}950$

$$[RO^-] = \frac{(0.0981)}{(2\ 950)(1)} = 3.33 \times 10^{-5}\ M$$

$$0.373 = [RO^-](1)(5{,}010) + [ROH](1)(3\ 087)$$

Sustituyendo $3.33 \times 10^{-5}$ por $[RO^-]$

$$[ROH] = 6.67 \times 10^{-5}\ M$$

$$pKa = 9.20 - \log\left(\frac{3.33 \times 10^{-5}}{6.67 \times 10^{-5}}\right) = 9.20 - \log 0.5 = 9.50 \qquad \textit{Resp.}$$

Las mediciones espectroscópicas se usan frecuentemente para evaluar el equilibrio de la formación de complejos y para medir la relación metal-ligando de un complejo particular. Para este propósito se han descrito varios métodos: el método de relación molar, el método de variación continua y el método de relación de pendientes. Aunque el estudio de ellos en detalle está fuera de los propósitos de este libro, el siguiente ejemplo ilustra cómo utilizar el método de relación molar para determinar la relación metal-ligando de un complejo.

**Ejemplo 2** Clem y Huffman [*Anal. Chem.*, **37**, 86 (1965)] describieron el uso de un complejo de azida de paladio para fines analíticos. Encontraron que un complejo particular mostraba una absorción máxima a 315 $m\mu$ en solución acuosa. Deben haberse obtenido y usado datos como los siguientes para determinar la fórmula del complejo. Calcule la relación ligando a metal para este complejo.

*Solución* Se prepararon soluciones de iones $Pd^{++}$ más azida y se midió la absorbancia de cada uno. Los valores siguientes muestran en cada caso la relación molar ligando a metal y la absorbancia correspondiente a 315 $m\mu$: 1:1—0.12; 2:1—0.24; 3:1—0.36; 4:1—0.46; 5:1—0.48; 6:1—0.48; 7:1—0.48.

Trace la gráfica de absorbancia contra la relación molar de ligando a metal y extrapole las porciones rectas a ambos lados del quiebre. El punto en el cual

estas dos líneas se intersectan indica la relación ligando a metal, que en este caso es de 4.0. *Resp.*

## PROBLEMAS

*20-23. Una muestra de cierto ácido orgánico que pesa 0.500 g se disuelve en agua para hacer 100 ml de solución y después se titula fotométricamente con una base 0.100 *N*. Calcule el peso equivalente del ácido, a partir de los siguientes datos que muestran la absorbancia correspondiente a cada uno de los volúmenes totales de base usados: 0.00 ml = 0.72; 4.00 ml = 0.63; 7.91 ml = 0.55; 12.10 = 0.46; 16.15 ml = 0.40; 20.02 ml = 0.40; 24.15 ml = 0.39.

*20-24. Una muestra de 0.200 g de cierto ácido dibásico se disuelve en 100 ml de agua y se titula con NaOH 0.300 *M*. El desarrollo de la titulación se sigue, midiendo la absorción de las especies ácidas a 315 mμ. Calcule el peso molecular del ácido a partir de los siguientes datos que muestran la absorbancia correspondiente a cada uno de los volúmenes totales de NaOH usados: 0.00 ml = 0.62; 0.10 ml = 0.57; 0.20 ml = 0.53; 0.30 ml = 0.47; 0.40 ml = 0.44; 0.50 ml = 0.41; 0.60 ml = 0.39; 0.70 ml = 0.37; 0.80 ml = 0.35; 0.90 ml = 0.34; 1.00 ml = 0.34; 1.10 ml = 0.34; 1.20 ml = 0.33.

*20-25. Un indicador ácido-base muestra una absorción máxima a 615 mμ que puede usarse para determinar su valor p*Ka*. Se obtuvieron los siguientes valores cuando se midió la absorbancia de una solución $1.0 \times 10^{-5}$ *M* a cada uno de los valores de pH indicados. Calcule el valor p*Ka* del indicador. pH 1.00 = 1.10; pH 2.00 = 1.08; pH 3.00 = 1.04; pH 3.75 = 0.96; pH 4.00 = 0.84; pH 4.50 = 0.32; pH 5.00 = 0.11; pH 6.00 = 0.08; pH 7.00 = 0.06.

*20-26. La forma básica de un ácido monobásico exhibe una absorción máxima a 450 mμ ($\log \epsilon = 4.20$), mientras que la forma ácida no muestra ninguna absorción a esta longitud de onda. En una solución amortiguadora de pH = 2.85, la absorción de una solución $2.55 \times 10^{-5}$ *M* del ácido fue de 0.201 a 450 mμ. Calcule los valores p*Ka* y *Ka* para este ácido. Se utilizaron la misma celda y el mismo espectrofotómetro para todas las mediciones.

*20-27. Se sabe que el valor p*Ka* del ion 2-naftilamonio es aproximadamente 4.00 y que el compuesto básico libre muestra dos absorciones máximas, 340 mμ y 280 mμ, que son útiles para mediciones espectroscópicas. Los iones 2-naftilamonio no se absorben a la primera longitud de onda pero sí a la segunda. Usando los datos siguientes, calcule dos valores para el p*Ka* del ion 2-naftilamonio. Se usó el mismo equipo para todas las mediciones.

| | $\log \epsilon$ (280 mμ) | $\log \epsilon$ (340 mμ) |
|---|---|---|
| 2-Naftilamina | 3.82 | 3.32 |
| 2-Ion naftilamonio | 3.48 | 0.00 |

Una solución $1.00 \times 10^{-4}$ *M* de 2-naftilamina, amortiguada a pH 3.91 da una absorbancia de 0.440 a 280 mμ y una absorbancia de 0.0805 a 340 mμ.

*20-28. Se obtuvieron los siguientes datos para el porcentaje de transmitancia en función del pH exhibida por la base conjugada de un ácido monobásico. De estos valores

calcule el valor p$Ka$ del ácido. pH 3.00 = 100% $T$; pH 4.00 = 100%; pH 5.00 = 98%; pH 6.00 = 95%; pH 7.00 = 64%; pH 7.20 = 54%; pH 7.60 = 36%; pH 8.00 = 25%; pH 9.00 = 17%; pH 10.00 = 16%; pH 11.00 = 16%.

*20-29. El espectro de absorción infrarrojo del complejo del cianuro de Ag se ha estudiado y aparece una absorción a 2,146 $cm^{-1}$ la cual es característica del complejo. Usando esta frecuencia se obtuvieron los siguientes datos en los cuales cada par de valores muestra la absorción correspondiente a la relación ligando a metal indicada: 0.5:1—0.15; 1.0:1—0.30; 1.5:1—0.45; 2.0:1—0.59; 2.5:1—0.60; 3.0:1—0.60; 3.5:1—0.60.

(*a*) Calcule la relación ligando a metal para este complejo. (*b*) Sugiera razones posibles por las cuales la intersección de las líneas extrapoladas no concuerdan exactamente con el valor determinado experimentalmente en ese punto.

*20-30. El ditizonato de plomo es un complejo muy estable con una fuerte absorbancia a 510 m$\mu$. Para determinar la relación metal a ligando de este complejo, se escogió el método de variación continua. Se preparan soluciones en las cuales la fracción molar del metal varía de cero a uno, mientras que la fracción molar del ligando va de uno a cero. En seguida se lista la absorción del complejo para cada solución. Calcule la relación ligando a metal para este complejo.

| *Fracción molar del Pb* | *Fracción molar de ligadura* | *Absorción* |
|---|---|---|
| 0.0 | 1.0 | 0.00 |
| 0.1 | 0.9 | 0.24 |
| 0.2 | 0.8 | 0.48 |
| 0.3 | 0.7 | 0.70 |
| 0.4 | 0.6 | 0.69 |
| 0.5 | 0.5 | 0.60 |
| 0.6 | 0.4 | 0.48 |
| 0.7 | 0.3 | 0.36 |
| 0.8 | 0.2 | 0.24 |
| 0.9 | 0.1 | 0.12 |
| 1.0 | 0.0 | 0.00 |

*20-31. Se sabe que el metal M forma un compuesto con el ligando X, pero la fórmula exacta del complejo no se conoce. En un intento para determinar la relación ligando a metal del complejo, se obtuvieron los datos siguientes: 100 ml de una solución $2.00 \times 10^{-4}$ $M$ en el metal, debidamente amortiguada, se titularon con una solución del ligando, $2.00 \times 10^{-2}$ $M$ en X. Sólo el complejo se absorbe a la longitud de onda utilizada. Los siguientes pares de valores muestran en cada caso la absorción correspondiente al volumen de titulante de ligando que se usó: 1.00 ml—0.18; 1.80 ml—0.32; 3.10 ml—0.54; 3.95 ml—0.69; 4.10 ml—0.70; 4.85 ml—0.72; 5.60 ml—0.72; 7.00 ml—0.72. Calcule la relación ligando a metal para el complejo.

*20-32. Se encuentra que el Cu(II) forma un complejo con cierto agente complejante nuevo. Cuando se intentó aplicar el método de la relación molar, los investigadores encontraron que la máxima absorción del complejo ocurría a 455 m$\mu$ en cuya longitud de

onda, el ligando en forma individual mostraba apenas una ligera absorción. Calcule la relación ligando a metal para el complejo, de los datos siguientes que muestran para cada par de valores de absorción correspondiente a la relación ligando a metal correspondiente: 0.5:1—0.14; 1.0:1—0.28; 1.5:1—0.42; 2.0:1—0.55; 2.5:1—0.61; 3.0:1—0.66; 3.5:1—0.71.

## 20-5 Absorción en la región infrarroja

La principal aplicación de la espectroscopía infrarroja ha sido la identificación de compuestos orgánicos; la técnica ha recibido menos atención como método cuantitativo. Al principio era normalmente necesario operar con mayores anchos de ranura para compensar las fuentes más débiles y los detectores entonces disponibles. Con el reciente advenimiento de muchos espectrosfotómetros infrarrojos mejorados, el análisis cuantitativo de las mezclas es más factible. La amplia variedad de formas de vibración encontradas en la mayoría de las moléculas determina que la mayoría de los espectros infrarrojos serán muy complejos. Esto debe hacer posible el análisis cuantitativo de muchos componentes en una mezcla complicada.

En la figura 21 se muestra parte de un espectro de absorción infrarrojo y, en teoría, cualquiera de las bandas principales podría usarse para el análisis cuantitativo del compuesto. Debido al carácter agudo y estrecho de muchas bandas infrarrojas de absorción, a menudo no es factible medir la absorción en sólo la longitud de onda de mayor absorción. Por tanto, generalmente el espectro se analiza en la región que interesa y la transmitancia o absorbancia del pico apropiado se obtiene por aproximación gráfica (método de la línea de base) ilustrado en la figura 22.

Se traza una línea de base tangencialmente a través de la base del pico de absorción. Si se supone que las curvas de absorción para todas las demás sustan-

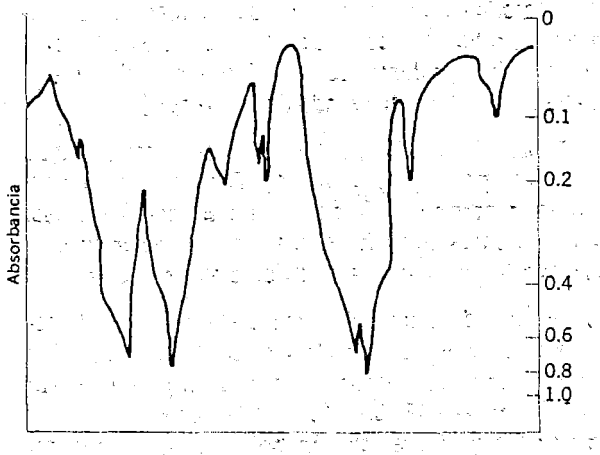



Fig. 21 Porción de un espectro de absorción infrarrojo.

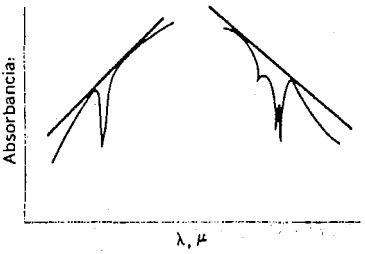



**Fig. 22** Aproximación gráfica a la determinación de la línea de base de un pico de absorción infrarrojo.

cias presentes son lineales en este corto intervalo, la diferencia entre la línea de base y el pico representa la absorción debida al compuesto en cuestión. Además de las alturas de los picos, las áreas de los picos se han usado frecuentemente como una medida más precisa de la absorción atribuida a una banda particular. Puesto que la ley de Beer es válida en la región infrarroja, la determinación de una concentración desconocida se maneja de manera similar a la usada en las regiones ultravioleta y visible del espectro.

Para casos en donde las bandas de absorción de otras especies no causan una seria interferencia, el uso de un estándar interno, seleccionado debidamente, con frecuencia es ventajoso. Se acostumbra usar una concentración constante del estándar interno, lo cual permite analizar muestras de longitud de trayectoria variable. Frecuentemente puede usarse una banda de absorción del constituyente principal en lugar de una sustancia separada que se usa como estándar interno. Una gráfica de la relación de la absorbancia de la especie dada a la absorbancia del estándar interno contra la concentración de la especie dada se vuelve la curva de calibración para el análisis de la incógnita.

La absorción infrarroja de compuestos sólidos se mide frecuentemente con discos de KBr. Para desarrollar estudios cuantitativos con éstos, es necesario conocer el espesor del disco usado. En muchos casos, es más fácil y más exacto incluir un estándar interno en el disco de KBr. [El tiocianato de potasio con una fuerte absorción a 4.70 $\mu$ (2125 $cm^{-1}$) se escoge frecuentemente como estándar interno.]

**Ejemplo 1** La concentración de silicón en una película polimérica tenía que analizarse usando la vibración amplificada Si–H de más o menos 2 200 $cm^{-1}$. Películas cuidadosamente preparadas indicaron que casi no había interferencia a esta frecuencia. Los siguientes datos se obtuvieron con una serie de estándares:

| *% Silicón* | *Absorbancia* |
|---|---|
| 0.0 | 0.04 |
| 0.8 | 0.11 |
| 1.4 | 0.16 |
| 2.2 | 0.22 |
| 3.0 | 0.29 |

La absorción de una muestra desconocida de la película se midió, exhibiendo una absorbancia de 0.18. Calcule la concentración de silicón en la película.

*Solución* Graficando los datos dados, se obtiene una línea recta con una pendiente de 0.90. Utilizando esta curva de calibración, la concentración de silicón en la película se calcula que es de 1.7% *Resp.*

En los casos en donde se analiza una mezcla de composición conocida es posible frecuentemente analizar tantos como cinco o seis componentes aplicando las ecuaciones simultáneas necesarias para resolver la concentración de cada especie. Como con la aproximación usada en las regiones ultravioleta y visible, es necesario tener muestras disponibles de materiales puros, o bien, conocer las absorbencias a las longitudes de onda que van a usarse para el análisis. Normalmente se usan métodos por matrices para facilitar la solución de las expresiones matemáticas en los sistemas más complicados.

## PROBLEMAS

*20-33. Se analizó una mezcla de ácidos 2-hidroxil- y 3-hidroxiesteárico, usando sus absorciones de carbonilo a 5.73 y 5.94 $\mu$, respectivamente. Se corrió una solución estándar (0.50 *M*) de cada ácido usando la misma celda. Las absorbancias medidas fueron 0.32 y 0.44 para los derivados 2 y 3, respectivamente. Se extrajo una muestra desconocida de 5.00 g de peso. Se evaporó a sequedad, se disolvió el residuo de 1.00 ml de solvente y se midió su absorción de la misma manera, usando la misma celda, como en el caso de las soluciones estándares. La absorción a 5.73 $\mu$ fue de 0.14 y a 3.94 $\mu$ fue de 0.27. Calcule el porcentaje de cada ácido esteárico presente en la muestra, suponiendo que la extracción fue 100% eficiente y que de las especies extraídas sólo estos compuestos absorben a las longitudes de onda usadas.

*20-34. La presencia de etileno en muestras de etano se determina fácilmente usando la absorción del etileno en las vecindades de 5.2 $\mu$. Se preparó una serie de estándares y dio los siguientes datos:

| *% Etileno* | *% Transmitancia* |
|---|---|
| 0.50 | 75.8 |
| 1.00 | 57.5 |
| 1.50 | 43.6 |
| 2.00 | 33.1 |
| 2.50 | 25.1 |
| 3.00 | 19.1 |

Calcule el porcentaje de etileno en una muestra desconocida si su porcentaje de transmitancia a 5.2 $\mu$ es de 38.7% usando la misma celda y el mismo instrumento.

*20-35. Se necesita medir la presencia de agua en un solvente orgánico particular, usando la absorción casi infrarroja del agua a 1.43 $\mu$. Se preparan cinco muestras, conteniendo cada una 5.00 ml del solvente. En seguida se listan la cantidad de agua

agregada a cada muestra y la absorbancia medida para cada muestra. Calcule la concentración de agua en la muestra, en mg de agua por ml de muestra.

| *Mg de agua agregados a la muestra* | *Absorbancia a 1.43 μ* |
|---|---|
| 0.0 | 0.21 |
| 1.0 | 0.38 |
| 2.0 | 0.55 |
| 3.0 | 0.72 |
| 4.0 | 0.89 |

*20-36. En una síntesis particular, se anticipa que una pequeña cantidad de impureza aromática podría estar presente en el producto final. Después del trabajo posterior, la impureza fue identificada y se mostró que sólo la impureza exhibía absorción a 2.48 μ, debido a la presencia de un grupo aromático —CH. Con base en esto se desarrolló un método cuantitativo para analizar la impureza. La muestra desconocida se analizó y exhibió una absorbancia de 0.49. A 1.34 g de la desconocida se le agregaron 0.10 g de la impureza. Después se analizó esta mezcla de una manera similar a la desconocida y exhibió una absorbancia de 0.90. Calcule el porcentaje de impureza en la muestra desconocida.

*20-37. El producto de una síntesis particular es un aldehído alifático que exhibe una fuerte absorción a 9.72 μ. Todos los productos de la síntesis son sólidos; así, se decide que los análisis deben efectuarse usando discos de KBr. Aun con extremo cuidado, los investigadores encontraron que sus resultados dependían de demasiadas variables y se vieron forzados a usar KSCN como estándar interno. Se preparó una serie de estándares, que dio los resultados siguientes:

| *Debido al aldehído* | *Debido al* KSCN | *Concent. del aldehído, %* |
|---|---|---|
| 0.11 | 0.07 | 1.0 |
| 0.45 | 0.14 | 2.0 |
| 0.53 | 0.11 | 3.0 |
| 0.58 | 0.09 | 4.0 |

Una muestra desconocida analizada de una manera similar a la mencionada mostró una absorbancia de 0.84 a 9.72 μ y la absorbancia a 4.70 μ debido al KSCN estándar interno fue de 0.18. Calcule el porcentaje del aldehído en la muestra desconocida.

*20-38. Se ha descrito un método [*Anal. Chem.*, 35, 1489 (1963)] para el análisis de hidratos de sulfato de calcio con un estándar interno, en residuos de aceite mineral. Se mostró que la absorción a 3 390 $cm^{-1}$ se debía sólo a la deshidratación del sulfato de calcio. Usando una serie de estándares que contenían cantidades conocidas de sulfato de calcio dihidratado y la muestra desconocida, se obtuvieron los siguientes datos. Calcule el porcentaje de agua en una muestra, si ésta exhibe una absorción de 0.47 y 0.37 a 875 y a 3 390 $cm^{-1}$, respectivamente.

| $A$ (*est.*) | $A$ (*muestra*) | Agua, % |
|---|---|---|
| 0.75 | 0.15 | 4.0 |
| 0.60 | 0.23 | 8.0 |
| 0.31 | 0.19 | 12.0 |
| 0.70 | 0.57 | 16.0 |
| 0.45 | 0.43 | 20.0 |

(El estándar fue carbonato de calcio y se utilizó su absorción a 875 $cm^{-1}$.)

*20-39. La composición de un copolímero se va a determinar por espectroscopia infrarroja. Uno de los dos polímeros presentes, S, tiene una absorción única y moderadamente intensa a 1 450 $cm^{-1}$. El otro polímero, Y, tiene una absorción menos fuerte pero única a 890 $cm^{-1}$. Una muestra pura de compuesto S de 5.0 mil de espesor muestra una absorbancia de 0.65 a 1 450 $cm^{-1}$. Una muestra de polímero puro Y muestra una absorbancia de 0.47 a 890 $cm^{-1}$ cuando se analiza una muestra de 8.0 mil. Calcule la relación en masa de S:Y en un copolímero de S y Y si su espesor es de 5.00 mil y muestra una absorbancia de 0.34 a 1 450 $cm^{-1}$ y de 0.14 a 890 $cm^{-1}$. (*Nota:* 1 mil = 0.001 pulg = 0.0254 mm.)

*20-40. El compuesto X es el producto principal en cierto proceso de manufactura. El compuesto Y es la única impureza importante. El compuesto X tiene una débil, pero muy marcada absorción a 7.42 $\mu$ en donde el compuesto Y no muestra absorción. El compuesto Y tiene una fuerte y marcada absorción a 5.72 $\mu$ en donde el compuesto X no la tiene. En el método de análisis se utiliza el componente principal X, como estándar interno. Se encuentra que la ley de Beer es aplicable a ambos componentes. Una solución estándar que contiene 1.00% del compuesto Y en el compuesto X muestra una absorción de 0.95 a 7.42 $\mu$ y 0.34 a 5.72 $\mu$. Una solución desconocida se analiza y exhibe una absorción de 0.73 a 7.42 $\mu$ y 0.28 a 5.72 $\mu$. (*a*) ¿Cuál es el porcentaje de Y en la mezcla desconocida? (*b*) ¿Por qué se usa una banda de absorción débil para el compuesto X en vez de una fuerte?

## 20-6 Absorción atómica

Los análisis de iones metálicos, en que se usan las propiedades de absorción de sus soluciones, se han usado bastante. Sin embargo, en años recientes se ha desarrollado un método mucho más selectivo para el análisis de iones metálicos. En espectroscopía de absorción atómica, la absorción de la radiación se encuentra en la flama por átomos metálicos neutros.

La muestra normalmente en forma de solución se aspira hacia un quemador. En el caso ideal, el solvente se evapora, las partículas de sal se vaporizan y por disociación se producen átomos neutros. Así, la flama representa la muestra en la absorción atómica. Las fuentes comúnmente usadas que emiten espectros elementales o "líneas" más que espectros continuos son las lámparas catódicas huecas o las lámparas de vapores metálicos. Las líneas emitidas dependen de los materiales de los que están hechas las lámparas o tubos.

Los cálculos requeridos en la absorción atómica son similares a los que se hacen con otros métodos de absorción. Sin embargo, debido a las variaciones

entre las flamas y entre los instrumentos individuales, en general es necesario preparar una curva de calibración. Aunque el porcentaje de transmitancia o el porcentaje de absorción son cantidades usualmente medidas, es muy simple convertir en absorbancia y graficar absorbancia contra concentración, lo cual debe dar líneas rectas a concentraciones moderadas o bajas.

## PROBLEMAS

*20-41. En la determinación de cadmio en un mineral, se obtuvieron los siguientes datos usando la absorción atómica. Los pares de valores muestran en cada caso la absorbancia correspondiente a la concentración de Cd indicada: 0.00 p.p.m.—0.000; 2.00 p.p.m.—0.053; 3.80 p.p.m.—0.104; 5.80 p.p.m.—0.160; 8.00 p.p.m.—0.220; 9.60 p.p.m.—0.260; 11.20 p.p.m.—0.310. Calcule la concentración en p.p.m. de cadmio en una muestra desconocida que exhibe una absorbancia de 0.179.

*20-42. Para verificar la determinación descrita en el problema 20-41, se agregó a la muestra desconocida suficiente cadmio para elevar su concentración en la solución en 3.00 p.p.m. La muestra se volvió a analizar y dio una absorbancia de 0.261. ¿Confirma esto el resultado encontrado en el problema anterior? Muestre sus cálculos.

*20-43. Una muestra de aleación de plata que pesa 5.00 g se disolvió y se trató para producir 500 ml de solución. En los datos siguientes los pares de valores dados muestran en cada caso los valores de % $T$ registrados correspondientes a la concentración de Ag en p.p.m. en una serie de soluciones estándares: 0.00 p.p.m.—100.0%; 5.00 p.p.m.—86.8%; 10.0 p.p.m.—75.5%; 15.0 p.p.m.—65.3%; 20.0 p.p.m.—56.5%; 25.0 p.p.m.—49.0%; 30.0 p.p.m.—42.6%. Si la transmitancia de la solución desconocida fue de 68.5%, ¿cuál fue la concentración de plata en la aleación (*a*) en p.p.m. y (*b*) en porcentaje?

*20-44. En algunos instrumentos, el porcentaje de absorción se lee directamente de la carátula, mientras que el porcentaje de absorción es igual que 100 − % $T$. Suponiendo que los datos siguientes para determinar el magnesio se obtuvieron con dicho instrumento, calcule la concentración (en p.p.m.) de magnesio en la muestra desconocida. Los pares de valores dados muestran en cada caso el porcentaje de absorción correspondiente a la concentración indicada de Mg: 0.00 p.p.m.—0.0%; 0.20 p.p.m.—11.8%; 0.40 p.p.m.—22.4%; 0.60 p.p.m.—31.8%; 0.80 p.p.m.—39.9%; 1.00 p.p.m.—47.3%; 1.20 p.p.m.—53.5%; incógnita—25.0%.

*20-45. Una serie de estándares de calcio dio los siguientes valores de absorbancia correspondientes en cada caso, a la concentración de Ca en p.p.m.: 0.00 p.p.m.—0.000; 1.00 p.p.m.—0.090; 2.20 p.p.m.—0.194; 3.10 p.p.m.—0.273; 3.90 p.p.m.—0.340; 5.00 p.p.m.—0.440; 6.00 p.p.m.—0.525. Una muestra de 1.00 g de una tierra desconocida se disolvió después de descomposición y dio 150 ml de solución. Esta solución se analizó de la misma manera que los estándares y en el mismo instrumento, dando una absorbancia de 0.380. Calcule la concentración de Ca (*a*) en la solución desconocida en p.p.m. y (*b*) en la tierra, en porcentaje en peso.

# Métodos de Emisión

## 21-1 Fotometría de la flama

En la aplicación de la fotometría de la flama, así como en la espectroscopía de emisión, para el análisis de especies inorgánicas, se usan las líneas emitidas. De las frecuencias de las líneas, el analista puede identificar las especies que producen la radiación. Las intensidades de línea se usan en el análisis cuantitativo.

La muestra se inyecta o se aspira hacia la flama. El solvente se pierde rápidamente por evaporación y las partículas remanentes de sal se vaporizan y se disocian en átomos neutrales, los cuales después son excitados. Un electrón valencia del átomo se excita a un estado de energía superior mediante la energía de la flama y en el proceso de regreso a un estado de energía inferior puede desprender energía radiante. La medición de la radiación emitida es la base de los métodos fotométricos de la flama.

La temperatura que se obtiene en una flama promedio está alrededor de 2 500 a 3 000 °C; ésta es suficiente para excitar los electrones valencia de muchos elementos. Sin embargo, el carácter de la flama, su temperatura y el diseño del quemador, afectan la tendencia de muchos elementos de formas compuestas en la flama que son refractarios, con lo cual no se logran átomos libres y no se observa ninguna emisión. Sin embargo, para muchos elementos que pueden estudiarse y analizarse por medio de la fotometría de la flama, el método es sensible y en general de uso conveniente.

El análisis cualitativo que usa la fotometría de la flama se simplifica, puesto que la temperatura de la mayoría de las flamas es tan baja que generalmente sólo una o unas cuantas líneas características aparecerán para cada elemento. El análisis cuantitativo por fotometría de flama es simple en teoría, pero complicada por la inestabilidad en la flama, por interferencias químicas y ópticas, por variaciones en la velocidad de aspiración, etc. Para vencer muchas de estas dificultades, se usan frecuentemente el método estándar interno y el método de la adición estándar,

aunque a veces pueda aplicarse un método de intensidad directo en ciertos casos.

En el método estándar interno, a cada muestra se agrega una cantidad constante conocida de un metal que no esté presente en la muestra desconocida y que tenga propiedades químicas y electrónicas similares a las del metal que se está analizando. Las intensidades de las líneas tanto del estándar interno como de la incógnita se miden bajo las mismas condiciones de operación. Después se hacen registros de calibración del logaritmo de la relación de intensidad (muestra: estándar) contra el logaritmo de la concentración.

El método de la adición estándar requiere el análisis de la muestra desconocida y después la adición a esta muestra de una cantidad conocida del material que se requiere analizar. La solución que contiene la mezcla más el estándar agregado, se analiza después bajo las mismas condiciones previamente utilizadas para el análisis de la incógnita. El aumento observado en la señal es proporcional a la cantidad conocida de material agregado y a partir de éste es posible calcular la cantidad de un material inicialmente presente en la incógnita. El método de la adición estándar es aplicable particularmente a aquellos casos en que se sabe que existen interferencias en la muestra por la matriz de donde proviene.

**Ejemplo 1** Un analista industrial desea comparar el método estándar interno con el método de la adición estándar para el análisis del potasio en un proceso. Previamente decidió usar litio como elemento de referencia en el método estándar interno. En la siguiente parte (*a*) se especifican los datos para el análisis por el método estándar interno; en la parte (*b*) se dan los datos usando el método de la adición estándar. Calcule la concentración del potasio en la corriente del proceso usando ambos métodos.

(*a*) La incógnita, cuando se corre bajo condiciones similares y con la misma concentración del estándar interno de litio, dio lecturas de 10.5 para la intensidad del litio y de 38.0 para la intensidad del potasio. Todas las intensidades de emisión fueron corregidas por el fondo.

| *Concent. del* K *p.p.m* | *Intensidad del* K | *Intensidad del* Li |
|---|---|---|
| 1.0 | 10.0 | 10.0 |
| 2.0 | 15.3 | 10.5 |
| 5.0 | 22.2 | 9.5 |
| 10.0 | 35.4 | 10.0 |
| 20.0 | 56.4 | 11.0 |
| 50.0 | 77.5 | 10.0 |

(*b*) Se prepararon soluciones estándares que contenían 0.0, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0 y 50.0 p.p.m. de potasio. Se mezcló una muestra de 10.0 ml de cada solución, con 10.0 ml de la incógnita y se obtuvieron los siguientes datos:

| *Concent. del* K *p.p.m.* | *Intensidad* |
|---|---|
| 0.0 | 18.0 |
| 1.0 | 19.5 |
| 2.0 | 21.0 |
| 5.0 | 25.5 |
| 10.0 | 33.0 |
| 20.0 | 48.0 |
| 50.0 | 93.0 |

*Solución*

(*a*) El logaritmo de la relación (intensidad de K:Li) se grafica contra el logaritmo de la concentración K. El logaritmo de la relación de emisión de la incógnita es 0.60. Leyendo en la gráfica, esto da $\log [K^+] = 1.08$. La concentración de la incógnita es, por tanto, 12.0 p.p.m. *Resp.*

(*b*) La lectura de la intensidad para la incógnita es de 18.0 unidades. La adición del potasio, por tanto, en una cantidad igual que la incógnita debe incrementar la lectura de la intensidad en 18.0 unidades. Esto corresponde a una lectura de 36.0 unidades y representa una concentración de 12.0 p.p.m. *Resp.*

## PROBLEMAS

*21-1. Los siguientes datos se obtuvieron en el análisis de muestras de agua, para el calcio usando la línea de 4229-A. Calcule la concentración de Ca presente en la muestra desconocida de agua. Los pares listados en seguida muestran en cada caso la intensidad correspondiente a las concentraciones indicadas en p.p.m.: 0.0 p.p.m.—4.0; 2.0 p.p.m.—9.6; 4.0 p.p.m.—15.0; 6.0 p.p.m.—20.7; 8.0 p.p.m.—26.5; 10.0 p.p.m.—31.9; incógnita—11.5.

*21-2. La misma incógnita dada en el problema 21-1 se analizó también usando una técnica de adición estándar en un instrumento diferente. La incógnita sola dio una intensidad de 44.5 unidades, de las cuales 31.5 se debieron al fondo. Al aumentar la concentración de Ca presente en la muestra en 2.0 y en 4.0 p.p.m. se produjeron intensidades de emisión de 53.8 y 63.1 unidades respectivamente, incluyendo el mismo fondo. Calcule la concentración del Ca presente en la incógnita.

*21-3. El calcio puede analizarse usando litio como estándar interno. Las siguientes intensidades de emisión corregidas fueron obtenidas para el calcio en muestras de tierra.

| *Concent. del* Ca *p.p.m.* | *Intensidad del* Ca | *Intensidad del* Li |
|---|---|---|
| Desconocida | 74.0 | 88.5 |
| 1.00 | 28.0 | 87.0 |
| 2.00 | 41.4 | 88.0 |
| 3.00 | 50.8 | 84.0 |
| 4.00 | 60.7 | 81.0 |
| 5.00 | 76.4 | 89.0 |
| 6.00 | 80.5 | 85.5 |

Calcule la concentración de Ca en la muestra de tierra.

*21-4. El estroncio se determina rutinariamente por fotometría de flama en un laboratorio industrial particular mediante los siguientes datos de calibración obtenidos a 4607 Å. Los pares listados en seguida muestran en cada caso el valor de la intensidad correspondiente a la concentración de Sr en p.p.m.: 50.0 p.p.m.—85.0; 40.0 p.p.m.—68.0; 30.0 p.p.m.—51.0; 20.0 p.p.m.—34.1; 10.0 p.p.m.—16.9; 0.0 p.p.m.—0.0. En el análisis de una muestra de una nueva fuente, que contiene probablemente una sustancia que interfiere, se hicieron dos mediciones. En la primera se midió una porción alícuota de la muestra, que dio una lectura de intensidad de 42.0. A otra alícuota se agregó suficiente Sr para aumentar la concentración a 5.0 p.p.m. La solución resultante produjo una lectura de intensidad de 49.0. Calcule la concentración de Sr en la incógnita.

*21-5. El manganeso puede determinarse por fotometría de flama a 4033 Å. En cierto análisis se obtuvieron los siguientes datos de calibración. Los pares listados muestran en cada caso el valor de la intensidad correspondiente a la concentración de Mn en p.p.m. 0.0 p.p.m.—4.5; 4.0 p.p.m.—21.0; 8.0 p.p.m.—38.5; 12.0 p.p.m.—56.5; 16.0 p.p.m.—73.0; 20.0 p.p.m.—90.0. Calcule las concentraciones de Mn en una muestra desconocida que exhibe una intensidad de emisión de 43.5.

*21-6. El análisis del indio puede realizarse frecuentemente por fotometría de flama usando la línea de 4511-Å del indio. Una muestra desconocida de 500 g se disuelve en agua hasta formar 1.00 litro de solución y de éste se toma una alícuota de 3.00 ml y se mide la emisión de la flama encontrándose que es de 48.0 unidades. Se agregan 5.00 mg de indio como sal soluble a la muestra remanente; se mide nuevamente la intensidad de emisión de la flama y se encuentra que es de 53.5 unidades. Calcule el porcentaje de indio en la incógnita suponiendo un fondo despreciable.

## 21-2 Espectroscopia de emisión

Básicamente, la espectroscopia de emisión es muy similar a la fotometría de la flama. Los átomos se excitan hacia los estados de mayor energía y se hacen mediciones de la emisión producida cuando el átomo, o algún ion producido por el átomo, regresa a un estado de menor energía. Sin embargo, en los detalles, las técnicas son muy diferentes.

Los medios de excitación que se usan en la espectroscopia de emisión son de tres tipos básicos. El arco de cd, el arco de ca y la chispa de ca. Para determinaciones más sensitivas normalmente se prefiere el arco de cd. Para análisis que requieren gran precisión se aplica en general el método de la chispa de ca. Los electrodos entre los cuales ocurre el arco o la chispa puede ser de una gran variedad de tipos. Si el que se va a analizar es un material conductor, la muestra se arregla de tal manera que forme un electrodo y como segundo electrodo generalmente se usa un electrodo de carbón o de grafito. También son de uso común otros tipos de electrodos que se han diseñado para trabajar con líquidos y sólidos.

Para separar las diferentes longitudes de onda de la luz que se producen, los instrumentos pueden ser reticulados o monocromadores prismáticos. Con instrumentos reticulados que dan dispersión lineal, es relativamente simple calcular las longitudes de onda de las líneas desconocidas siempre y cuando se

disponga de algunas líneas de referencia. Un nivel adicional de complejidad ingresa con el uso de instrumentos reticulados en forma de espectros superpuestos debido a diferentes órdenes; esto es particularmente serio cuando se trata de retículas cóncavas. Aunque algunos instrumentos están equipados con "selectores de órdenes" el analista debe tener cuidado de no confundir líneas debidas a órdenes diferentes. Con instrumentos prismáticos que dan una dispersión no lineal, la determinación de la longitud de onda de una línea desconocida frecuentemente es un proceso más difícil; a menudo se construyen gráficas estándares para un instrumento particular. Otra posible aproximación es utilizar la *fórmula de dispersión de Hartmann*

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{c}{d_0 - d}$$

en donde $\lambda_0$, $c$ y $d_0$ = constantes
$d$ = distancia medida desde una línea de referencia
$\lambda$ = longitud de onda de la línea desconocida

Utilizando tres líneas conocidas en la vecindad de la línea desconocida, es sencillo calcular las constantes y después determinar la longitud de onda de la línea desconocida. Las constantes tienen que redeterminarse en diferentes partes del espectro.

Debido a la variabilidad del arco producido y las diferencias en el revelado de las películas fotográficas, se usan normalmente estándares internos en la espectroscopia de emisión cuantitativa. Así como en la fotometría de la flama la línea seleccionada para el elemento estándar interno debe tener propiedades que son similares a la línea seleccionada para el elemento que se está analizando, tal par de líneas se denominan *par homólogo*.

La medición de las intensidades de las líneas de radiación seleccionadas que se producen en el arco o en la chispa permite que el procedimiento espectrográfico de emisión sea usado para el análisis cuantitativo. El uso de "lectores" directos, o sea, dispositivos fotoeléctricos con sistemas amplificadores y de lectura, está aumentando en los casos en donde se requieren análisis rápidos y de rutina. En estos casos se utilizan mucho los mismos procedimientos que se han estudiado en la fotometría de la flama. En los casos en donde se usa el registro fotográfico, en general es necesario preparar una curva de calibración de emulsión para relacionar cuantitativamente la densidad de línea y la intensidad de la incidencia. En el caso más simple se hacen estimaciones cuantitativas comparando las densidades de línea para el elemento desconocido y el elemento estándar interno con las densidades de línea que se obtienen para una larga serie de estándares que contienen el elemento en cuestión y el estándar interno. Obviamente esto depende de tener disponible un considerable surtido de muestras estándar de composición similar a la de la desconocida.

El método del sector logarítmico (sector log) para el análisis cuantitativo permite la comparación de longitudes de líneas en vez de densidades de líneas. Para el método del sector log puede prepararse una curva de trabajo utilizando estándares, graficando la diferencia en longitudes de la incógnita y de las líneas estándares internas contra el logaritmo de la concentración. Sin embargo, en la

mayoría de los casos es difícil determinar exactamente dónde termina una línea, lo cual hace el procedimiento sólo semicuantitativo.

Si se dispone de un densitómetro, es posible medir directamente las densidades de líneas de la incógnita y del estándar interno. (La densidad se define como el logaritmo de la relación de la intensidad del haz de luz de medición, que pasa a través de una porción clara de la película, con la intensidad del mismo haz que pasa a través del centro de la línea.) Para la mayoría de las emulsiones, hay una región de exposiciones en la cual la densidad es directamente proporcional al logaritmo de la intensidad de la luz incidente según se determina a partir de una curva de calibración de la emulsión. Utilizando las intensidades así determinadas, puede prepararse una curva de trabajo graficando el logaritmo de la relación de intensidades de las líneas homólogas contra el logaritmo de la concentración del elemento desconocido. Para propósitos de cálculos, se supondrá que la proporcionalidad entre la densidad y la intensidad es válida en todos los casos. (Esto es, que la curva de calibración de la emulsión es lineal en la región que interesa.) También se supondrá que se han hecho correcciones para toda densidad de fondo. Esto permite formar una curva de trabajo graficando la diferencia en las densidades de las líneas homólogas contra el logaritmo de la concentración de la incógnita.

## PROBLEMAS

***21-7.** Debido al gran número de líneas que se obtienen, el hierro se utiliza frecuentemente para hacer placas de referencia para fines de calibración. En la tabla siguiente se dan las distancias de un punto de referencia común a una línea particular. Calcule las longitudes de onda de las líneas desconocidas suponiendo que se usa un instrumento reticulado.

| | Å | *mm* |
|---|---|---|
| Hierro | 4156.8 | 23.5 |
| Hierro | 4134.7 | 59.7 |
| Hierro | 4118.6 | 86.1 |
| Hierro | 4107.5 | 104.3 |
| Incógnita A | | 51.0 |
| Incógnita B | | 93.4 |

***21-8.** En una aleación de hierro, se identificaron plenamente las siguientes líneas del hierro: 2453.5, 2483.3, 2488.2, 2501.1, 2522.2, 2535.6, 2549.6, 2562.5, 2598.4 y 2623.5 Å. También se encontraron en esta región del espectro líneas prominentes adicionales y sus longitudes de onda se determinaron por comparación con las líneas del hierro. Las longitudes de onda encontradas fueron 2463.5, 2491.5, 2515.8, 2542.5, 2567.9, 2570.0, 2576.1, 2582.5, 2593.7, 2605.7 y 2608.6 Å. Determine qué otros tres elementos estaban presentes en la aleación según se indicó por estas líneas particulares. (Consulte las tablas necesarias.)

***21-9.** (*a*) Si un monocromador equipado con una retícula plana se ajusta para transmitir radiación electromagnética de 5248 Å, se transmitirá también una línea de segundo orden. ¿De qué longitud de onda será? (*b*) ¿Será transmitido el tercer orden de una línea a 1748 Å?

*21-10. Tres líneas de un espectro obtenido con un espectrógrafo de prisma se identifican como 3405.1, 3524.5 y 3719.9 Å, respectivamente. La línea de 3405.1 Å se escogió en forma arbitraria como línea de referencia y se encontró que la distancia a las otras dos líneas fue de 24.8 y 59.3 mm, respectivamente. Calcule la longitud de onda de una línea que aparece a 42.2 mm de la línea de referencia a 3405.1 Å.

*21-11. Una muestra de tejido biológico se somete a un análisis espectrográfico para determinar el contenido de plomo. Después del tratamiento adecuado se obtuvieron los siguientes datos para una serie de muestras estándares en las cuales se agregó estaño como estándar interno.

| Pb *p.p.m.* | *Intensidad del* Sn 3034.1 Å | *Intensidad del* Pb 2833.1 Å |
|---|---|---|
| 1.00 | 1.114 | 0.223 |
| 2.00 | 0.835 | 0.535 |
| 3.00 | 1.190 | 1.544 |
| Incógnita | 0.825 | 0.635 |

Calcule la concentración de Pb en la muestra.

*21-12. Se analizaron extractos de planta para su contenido de magnesio usando la línea de Mg de 2795.5-Å. Las muestras se molieron y se extrajeron, y se agregó molibdeno como estándar interno. Se prepararon tres estándares de magnesio con concentraciones de 2.00, 4.00 y 6.00 mg/ml. Las relaciones de intensidad de estas tres soluciones fueron 0.140, 0.240 y 0.330, respectivamente. Calcule la concentración de Mg en una muestra desconocida en la cual las lecturas en el microfotómetro fueron $I_{Mg} = 0.325$ e $I_{Mo} = 1.142$. (Todas las intensidades fueron corregidas por fondo.)

*21-13. El análisis de soluciones de cadmio de muestras de tejido de hojas se realizó espectrográficamente, usando un estándar interno de estaño. El espectrógrafo estaba equipado con un aditamento de sector log y las alturas de las diversas líneas se midieron en las placas fotográficas. Se obtuvieron los datos siguientes para una serie de soluciones estándar y para una solución desconocida:

| % Cd | *Altura de la línea de* Cd, *mm* | *Altura de la línea de* Sn, *mm* |
|---|---|---|
| $1.0 \times 10^{-3}$ | 7.6 | 4.2 |
| $1.0 \times 10^{-2}$ | 9.0 | 4.5 |
| $1.0 \times 10^{-1}$ | 9.9 | 4.4 |
| 1.0 | 10.7 | 4.1 |
| Incógnita | 9.0 | 4.3 |

Calcule el porcentaje de cadmio en la muestra de la solución desconocida de la hoja.

*21-14. Un acero de alto grado se analizó para su contenido de Mn, usando hierro como estándar interno. Tres muestras estándares que contenían 0.047, 0.104 y 0.254%

de Mn, respectivamente, dieron lecturas de relación de intensidades [$I_{Mn}$ (2933 Å):$I_{Fe}$ (2932 Å)] de 0.182, 0.531 y 1.980, respectivamente. Una muestra desconocida de un acero similar se trató en la misma forma como los estándares mencionados y su relación de intensidad fue de 0.685. ¿Cuál fue el contenido de Mn en la muestra de acero desconocida?

*21-15. El contenido de hierro en ciertas muestras de sílice se determina espectroscópicamente con un instrumento de lectura directa. En esta determinación se usa la línea del hierro de 2813.3 Å, y la línea del sílice a 2881.6 Å sirve como estándar interno. Para preparar los estándares, se trataron muestras de 1.00 g de sílice libre de hierro para disolver las muestras. Después se agregaron 1.00, 2.00, 4.00 y 8.00 ml de una solución de hierro al 1.00% y el volumen final de la solución se ajustó a 100 ml. Las relaciones de intensidad $I_{Fe}:I_{Si}$ obtenidas para las cuatro soluciones de hierro fueron 0.150, 0.271, 0.504 y 0.930, respectivamente. Calcule el porcentaje de hierro presente en la muestra de sílice que dio una relación de intensidad (Fe:Si) de 0.755 cuando se analizó del mismo modo que los estándares.

*21-16. Para la determinación de X en muestras de madera, es necesario primero convertirlas en ceniza y después agregar una cantidad predeterminada de estándar interno Y. La muestra total se mezcla después con una cantidad conocida de grafito en polvo especialmente purificado. Utilizando un espectrógrafo de emisión equipado con detección fotográfica se midieron las siguientes densidades de una serie de muestras estándares:

| % X | *Densidad* X | *Densidad* Y |
|---|---|---|
| 0.10 | 8.0 | 6.8 |
| 0.32 | 8.7 | 6.6 |
| 1.20 | 9.8 | 6.7 |
| 4.0 | 10.9 | 6.9 |
| 9.8 | 11.5 | 6.7 |

Calcule el porcentaje de X en una muestra desconocida de madera, la cual, cuando se trató de la misma forma que a los estándares dio densidades de 8.4 para X y 6.5 para Y.

*21-17. Una serie de líneas de hierro de intensidad conocida, determinadas por un método absoluto, se usaron para calibrar una emulsión. Se obtuvieron los siguientes datos, en los cuales cada par de valores muestra el porcentaje de transmisión correspondiente a la intensidad indicada: 0.126—88.0%; 0.219—72.0%; 1.18—15.1%; 0.519—42.0%; 1.92—8.8%; 1.00—19.5%; 0.619—35.7%. Grafique sobre papel log-log una curva de calibración de emulsión en forma de porcentaje de transmisión contra intensidad relativa. Utilizando esta curva, convierta los siguientes valores de % $T$, para una serie de aceros con contenido conocido de sílice, en relaciones de intensidad ($I_{Si}:I_{Fe}$) y grafíquelos contra el porcentaje de Si sobre papel log-log.

| % Si | %, $T$ *para la línea de* Si | %, $T$ *para la línea de* Fe |
|---|---|---|
| 0.18 | 78.3 | 20.8 |
| 0.35 | 62.5 | 23.0 |
| 0.80 | 28.0 | 21.3 |
| 1.50 | 10.6 | 19.4 |
| 2.19 | 9.0 | 24.1 |

Calcule el porcentaje de Si en una muestra similar de acero desconocido, cuyo espectro muestra un 45.5% $T$ en la línea de Si y 22.5% $T$ en la línea del Fe. (Note que la curva de calibración de la emulsión no es lineal.)

## 21-3. Fluorescencia y fosforescencia

Es bastante común la tendencia de ciertas moléculas para absorber radiación en las regiones ultravioletas o visibles del espectro y después para emitir radiación normalmente a mayores longitudes de onda. El término *fluorescencia* se aplica para describir la emisión que acompaña una transición de un estado electrónico más alto, a un estado electrónico más bajo (normalmente en estado a tierra) de la misma multiplicidad. Si los dos estados son de diferentes multiplicidades (por ejemplo, de triple a simple), entonces el proceso se denomina *fosforescencia.*

Las aplicaciones cuantitativas de la fluorescencia y de la fosforescencia se originan porque la luz emitida es proporcional a la cantidad de material que se encuentra bajo fluorescencia o fosforescencia. En la mayoría de las aplicaciones del análisis por fluorescencia, la solución está tan diluida, que sólo una fracción muy pequeña (menor del 5%) de la luz excitada es absorbida. En estas condiciones, la intensidad de la fluorescencia ($I_f$) puede expresarse como sigue:

$$I_f = kI_o\epsilon c\phi$$

en donde: $\epsilon$ = absorbencia molar
$I_o$ = intensidad de la luz de excitación
$c$ = concentración molar del soluto
$\phi$ = rendimiento cuántico, definido como el número de quanta emitido por número de quanta absorbido
$k$ = constante

Por tanto, es obvio que para un compuesto la intensidad de fluorescencia debe ser directamente proporcional a la concentración de la especie fluorescente, siempre que se trabaje con una solución suficientemente diluida de tal manera que se absorba sólo una pequeña fracción de la luz excitante. En caso de que se absorba una porción mayor de la luz excitante, ocurren otros efectos (de filtro interno o los llamados amortiguadores de concentración), que limitan la relación lineal entre la intensidad de fluorescencia y la concentración del soluto. Esto se muestra en la gráfica de la figura 23 en donde a baja concentración hay una relación lineal y a altas concentraciones la dependencia lineal se rompe. En los casos en que se analizan muestras opacas, la fluorescencia se observa desde la superficie frontal, en oposición a la geometría de ángulos rectos que es aplicable a la medición de la fluorescencia de las soluciones diluidas.

El límite de detección para muchos compuestos, suponiendo el uso de solventes y reactivos cuidadosamente purificados, se encuentra en los alrededores de 0.1 a 0.001 $\mu$g/ml. Esto significa una mayor sensibilidad de la que se obtiene con la mayoría de los métodos de absorción y explica gran parte del interés en los métodos fluorescentes. Si la especie bajo consideración no es fluorescente,

a veces es posible convertirla cuantitativamente en un compuesto fluorescente, o juntarla con algún compuesto o ion metálico tal, que el complejo resultante sea fluorescente (o fosforescente).

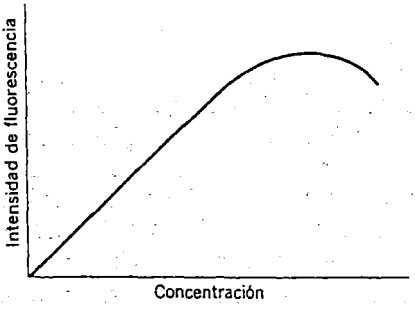



**Fig. 23 Intensidad de fluorescencia contra concentración.**

La siguiente ecuación también indica que la intensidad de la fluorescencia depende de la intensidad de la luz excitante. Puesto que las fuentes de excitación no mantienen una entrega constante durante su uso continuado, en general es necesario comparar la intensidad de fluorescencia de la muestra desconocida con la de un estándar medida en el mismo instrumento inmediatamente antes o después de la medición de la incógnita. Utilizando la ecuación

$$\text{Concentración de la incógnita} = \frac{I\ \text{incógnita}}{I\ \text{estándar}} \times \text{concentración del estándar}$$

es fácil calcular la concentración de la incógnita, siempre y cuando el analista trabaje dentro de la región lineal de la curva de calibración.

**Ejemplo 1** El análisis de la tirosina en hidrolizatos proteínicos ha sido estudiado por Duggan y Udenfriend [*J. Biol. Chem.*, **223**, 313 (1956)]. La excitación ocurre a 275 mμ y la emisión a 303 mμ. Utilizando soluciones estándares de tirosina, se demostró que la fluorescencia era directamente proporcional a la concentración de la tirosina en el intervalo de concentración de 0.5 a 5.0 μg/ml y que parecía no haber interferencia con otras especies encontradas en el hidrolizato. Usando una solución estándar de tirosina de 1.00 μg/ml, las intensidades de fluorescencia del estándar y de la incógnita se midieron y se encontró que eran de 73 y 62 unidades, respectivamente. Calcule la concentración de la tirosina en la incógnita.

*Solución*

$$\text{Concentración (incógnita)} = \frac{62}{73} \times 1.00$$

$$= 0.85\ \mu\text{g/ml} \qquad \textit{Resp.}$$

## PROBLEMAS

*21-18. La sacarina reacciona con el resorcinol en presencia de ácido sulfúrico para dar un producto de alta fluorescencia. Con concentraciones conocidas de sacarina, se obtuvieron los siguientes datos, aplicando el método aceptado y un fluorómetro de filtro estándar. Los pares listados muestran en cada caso la intensidad de fluorescencia correspondientes a la concentración de sacarina en p.p.m. 1.0 p.p.m.—2.40; 5.0 p.p.m.—12.0; 10.0 p.p.m.—25.0; 15.0 p.p.m.—36.5; 20.0 p.p.m.—49.0; 25.0 p.p.m.—61.0; 30.0 p.p.m.—68.5; 35.0 p.p.m.—66.0; 40.0 p.p.m.—63.4. (*a*) Determine dentro de qué intervalo de concentración la intensidad de fluorescencia es una función lineal de la concentración. (*b*) ¿Cree usted que también sería lineal en concentraciones menores de 1.0 p.p.m.?

*21-19. Si se estuviese analizando una solución desconocida para determinar el contenido de sacarina bajo las mismas condiciones del problema 21-18 y se obtuviese una lectura de intensidad de fluorescencia de 7.75 unidades, ¿cuál sería la concentración de sacarina en la solución desconocida?

*21-20. La concentración del colesterol en el suero puede analizarse fluorométricamente. Utilizando el procedimiento aceptado, una muestra estándar que contiene 20.0 mg/100 ml produjo intensidad de fluorescencia sin corregir, de 78.8 unidades. (El patrón dio una lectura de 2.0 unidades). (*a*) ¿Cuál será la concentración de una solución desconocida que tiene una intensidad de fluorescencia sin corregir de 63.5 unidades suponiendo que el patrón aún da 2.0 unidades? (*b*) ¿Cuál será la concentración de colesterol en el suero usado para producir la muestra desconocida en la parte (*a*) si se derivara de una muestra de 50.0 ml de suero?

*21-21. El análisis del selenio por formación de un complejo con 2,3-diaminoftaleno y por medición de la fluorescencia del complejo ya ha sido descrita [Allaway y Cary, *Anal. Chem.*, **36**, 1359 (1964)]. Una muestra de 5.00 g se trata con la técnica del frasco de oxígeno y varios pasos subsecuentes hasta que ha reaccionado con el ligando para formar finalmente 10.0 ml de solución. Una solución estándar que contiene 10.0 μg/ml de Se produce una intensidad de fluorescencia de 64.0 unidades. Si la solución desconocida da una intensidad de fluorescencia de 74.5 unidades, ¿cuál es la concentración de Se en la muestra inicial?

*21-22. La identificación y el análisis de drogas de fenotiazina se realizan comúnmente por métodos de fluorescencia. En el análisis de la cloropromazina se obtuvieron los siguientes datos. Cada par muestra en cada caso la intensidad de fluorescencia correspondiente a la concentración del estándar: 0.0 p.p.m.—0.00; 0.10 p.p.m.—7.50; 0.20 p.p.m.—14.8; 0.30—22.6; 0.40 p.p.m.—30.0; 0.50 p.p.m.—37.7. Calcule la concentración de la cloropromazina en una solución que exhibe una intensidad de fluorescencia de 18.7 con una lectura del patrón de 2.4.

*21-23. En algunos fluorométricos, el amortiguamiento de la fluorescencia es proporcional a la concentración de las especies deseadas, por ejemplo, el metal X puede suponerse que amortigua la fluorescencia del ligando L. En una serie de corridas se obtuvieron los siguientes datos:

| *Solución* | *Intensidad de fluorescencia* |
|---|---|
| Patrón | 0.0 |
| $5.0 \times 10^{-6}$ *M* en L | 84.0 |
| $5.0 \times 10^{-6}$ *M* en L y $1.0 \times 10^{-6}$ *M* en X | 67.2 |
| $5.0 \times 10^{-6}$ *M* en L y $2.0 \times 10^{-6}$ *M* en X | 50.5 |
| $5.0 \times 10^{-6}$ *M* en L y $3.0 \times 10^{-6}$ *M* en X | 33.6 |
| $5.0 \times 10^{-6}$ *M* en L y $4.0 \times 10^{-6}$ *M* en X | 16.9 |
| $5.0 \times 10^{-6}$ *M* en L y $5.0 \times 10^{-6}$ *M* en X | 0.50 |
| $5.0 \times 10^{-6}$ *M* en L y $6.0 \times 10^{-6}$ *M* en X | 0.00 |

Encuentre (*a*) la relación molar del complejo formado entre X y L y (*b*) la concentración de X en una solución, la cual, cuando se trata en la misma forma, da una lectura de 268 unidades.

***21-24.** La fenilcetonuria (fcu) es una enfermedad que se caracteriza por el alto contenido de fenilalanina en la sangre debido al mal metabolismo de este compuesto. Puesto que el mal es congénito y tiene serias consecuencias, es esencial detectarlo después del nacimiento tan pronto como sea posible. Utilizando un método fluorométrico estándar para la fenilalanina en el plasma sanguíneo, se obtuvieron los siguientes datos:

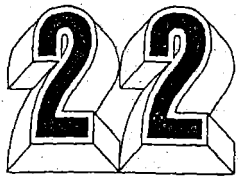
| *Estándar* 1.00 *mg/ml* | 20.0 *unidades de fluorescencia* |
|---|---|
| Patrón | 0.0 |
| Niño A: normal | 18.5 |
| B: normal | 21.0 |
| C: normal | 19.7 |
| D: enfermo | 390 |
| E: enfermo | 710 |
| F: enfermo | 534 |

Las siguientes muestras se tomaron de cinco niños. (*a*) ¿Cuál cree usted que tiene fcu? (*b*) ¿Cuál es la concentración de fenilalanina en el niño número 4?

| *Niño* | *Intensidad de fluorescencia* |
|---|---|
| 1 | 21.1 |
| 2 | 365 |
| 3 | 19.4 |
| 4 | 20.3 |
| 5 | 604 |

***21-25.** La droga morfina puede convertirse en seudomorfina utilizando la oxidación alcalina. La seudomorfina puede analizarse fluorométricamente usando una excitación a

250 $m\mu$ y midiendo la emisión a 440 $m\mu$. Se encuentra que el límite de detección es de 0.02 $\mu$g/ml de plasma o extracto de tejido. Se extrae 1.00 g de tejido y se trata de acuerdo con el procedimiento prescrito para producir 10.0 ml de solución. Ésta se analiza fluorométricamente, produciendo una lectura de 67.5 unidades, con una lectura del patrón de 3.40 unidades. Bajo las mismas condiciones una muestra estándar de 1.40 $\mu$g/ml dio una intensidad de fluorescencia de 55.5 unidades cuando la lectura del patrón fue de 3.20 unidades. Calcule el porcentaje de morfina en el tejido.



# Métodos por Rayos X

## 22-1 Principios

Si un haz de electrones o fotones de energía suficiente se dirige hacia un material, puede resultar una ionización de dicho material. Si los fotones (o electrones) son aún de mayor energía, puede extraerse un electrón del nivel $K$ o $L$ del átomo. Este vacío se ocupa después por un electrón de uno de los niveles o capas exteriores del mismo átomo. Durante este proceso de un electrón "brincando" de una capa exterior a una capa o nivel interior se desprende un fotón de rayos X. Debido a la precisa distribución de energía de las capas y subcapas para cada elemento, la energía de los rayos X emitidos será dependiente únicamente del elemento implicado. Con la mayoría de las técnicas de rayos X, el estado físico del átomo o su estado de combinación no tiene efectos; sin embargo, utilizando la nueva instrumentación con rayos X de baja energía, es posible estudiar la combinación química, la valencia y la coordinación.

Instrumentalmente, la producción y la detección de los rayos X presenta algunos problemas muy diferentes a los encontrados en las espectroscopias ultravioleta y visible. Una fuente de rayos X, un tubo de rayos X, en general contienen un blanco contra el cual se dirige un haz de electrones de alta energía. Los rayos X producidos por este blanco estarán compuestos de un continuo matemático sobre el cual se sobreponen las líneas más intensas del elemento que constituye la fuente. Estas líneas pueden usarse para el análisis tanto cualitativo como cuantitativo del elemento blanco (como con el microanalizador de prueba de electrones), o pueden utilizarse para medir la absorción de los rayos X. Además, el continuo se usa frecuentemente para excitar la fluorescencia de los rayos X. En todas las técnicas mencionadas, se necesita un dispositivo para la detección de los rayos X, ya sea que el blanco sea la muestra o la fuente secundaria.

En la región ultravioleta, los fotones de varias energías se diferencian usando un prisma o monocromador reticular. Con los rayos X tam-

bién se usa una técnica de difracción, pero es mucho más complicada en la práctica. Los rayos X se afocan hacia un "cristal analizador", que actúa de la misma manera que una retícula de dispersión. El espectro producido puede registrarse, entonces, fotográficamente o con algún tipo de contador.

## 22-2 Absorción

Si un haz de rayos X se colima y se dirige hacia un blanco, la absorción es un proceso de primer orden que sigue la ecuación:

$$P = P_0 e^{-(\mu/\rho)\rho x}$$

en donde $P_0$ = intensidad inicial del haz de rayos X
$P$ = intensidad transmitida
$x$ = espesor de la muestra (usualmente en cm)
$\rho$ = densidad de la muestra

Los términos $\mu$ y $\mu/\rho$ se llaman *coeficiente de absorción lineal* y *coeficiente de absorción de masa*; en forma respectiva se ha encontrado empíricamente que la cantidad $\mu/\rho$ se ajusta a la ecuación:

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{CZ^4\lambda^{5/2}N}{A}$$

donde $N$ = número de Avogadro
$A$ = peso atómico del elemento
$Z$ = número atómico del elemento
$C$ = constante dentro de una región muy estrecha de las longitudes de onda

Si la muestra contiene más de un elemento, la absorción de cada elemento a la longitud de onda en uso contribuye a la absorción total. Más específicamente, el coeficiente de absorción de masa para la muestra está relacionado con el coeficiente de absorción de masa para cada elemento presente, en la forma siguiente:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_T = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_1 W_1 + \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_2 W_2 + \cdots$$

donde $W_1$ es la fracción del peso del elemento 1, y así sucesivamente para todos los demás elementos presentes. Utilizando esta relación y conocidos los coeficientes de absorción de masa para ciertos elementos en líneas particulares, puede calcularse el porcentaje de cada especie en una muestra. Debido a las variaciones instrumentales y efectos de las matrices en las muestras, generalmente se utilizan curvas de calibración en trabajos cuantitativos.

**Ejemplo 1** Calcule el coeficiente de absorción de masa para el ácido benzoico en la línea de rayos X $K_{\alpha 1}$ del cobre (1.54 Å), si los coeficientes de absorción de masa del carbono, hidrógeno y oxígeno son 4.52, 0.48 y 11.1, respectivamente, en esta línea.

*Solución* La composición porcentual del ácido benzoico es 68.9% C, 26.2% O y 4.9% H. El coeficiente de absorción de masa para el ácido benzoico puede calcularse directamente:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_T = (0.689 \times 4.52) + (0.262 \times 11.1) + (0.049 \times 0.48)$$

$$= 6.03 \text{ cm}^2/\text{g} \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 2** El porcentaje de tetraetilo de plomo en una muestra de gasolina se determina usando la línea de rayos X $K_{\alpha 1}$ del cobre. Las muestras de gasolina se preparan con cantidades variables de tetraetilo de plomo en gasolina pura y midiendo la absorción. Se obtuvieron los siguientes valores, que muestran la lectura de la absorción para cada porcentaje de tetraetilo de plomo en la muestra: 0.00%—22.0; 0.10%—27.5; 0.20%—32.8; 0.30%—38.6; 0.40%—44.1; 0.50%—49.4. Calcule el porcentaje de tetraetilo de plomo en una muestra de gasolina que muestra una lectura de absorción de 41.0. ¿Cuál es la causa de la lectura de la absorción cuando no hay tetraetilo de plomo presente?

*Solución* Se traza una curva de calibración y de ella se encuentra que el porcentaje de tetraetilo de plomo es de 0.34%. La absorción sin agregar tetraetilo se debe simplemente a la absorción por el carbono, el oxígeno y el hidrógeno en la gasolina. *Resp.*

## 22-3 Emisión

La aproximación tradicional al análisis por rayos X incluye el uso del material de muestra como el blanco y el análisis de los rayos X emitidos por este blanco cuando se bombardea con los electrones de excitación. Aunque esta aproximación a veces se utiliza en trabajo cualitativo, raras veces se aplica en procedimientos cuantitativos.

Una aproximación diferente que ha encontrado amplia aceptación es la técnica de la prueba electrónica. En este método se afoca un haz de electrones colimado sobre la muestra que se encuentra en el vacío. Los rayos X producidos se analizan después usando un goniómetro y un contador. Este método proporciona un registro cualitativo y cuantitativo de la composición atómica de la muestra. El microanálisis de la prueba electrónica proporciona uno de los métodos más sensibles que hay para la detección de un elemento específico. Al mismo tiempo proporciona excelentes datos cuantitativos para elementos que están presentes a concentraciones mayores que unos cuantos porcentajes. Puesto que el haz electrónico es pequeño y puede afocarse con mucha precisión, este método es útil en las aplicaciones en donde es importante analizar diferencias en la composición atómica en volúmenes muy pequeños.

La técnica analítica de rayos X más comúnmente usada es la fluorescencia por rayos X. En este método, el haz de electrones se enfoca sobre el blanco, normalmente tungsteno, desde donde los rayos X primarios se dirigen hacia la

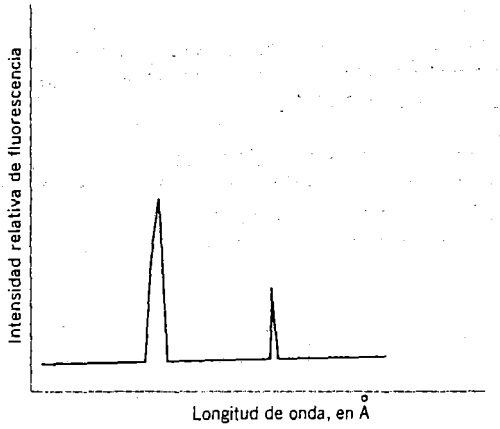



**Fig. 24 Espectro típico de fluorescencia por rayos X**

muestra. En la muestra se producirán rayos X secundarios o fluorescentes, en aquellos elementos que son susceptibles de excitarse con los rayos X primarios. Después la emisión fluorescente se mide normalmente con un goniómetro y algún tipo de dispositivo contador. En la figura 24 se muestra un espectro típico de fluorescencia por rayos X. Nótese que ahora está ausente el continuo que es parte de la emisión del blanco.

Tanto con el método de absorción como con el de emisión, generalmente es necesario trabajar con muestras estándares para minimizar una variedad de efectos que afectan seriamente el método. Los dos problemas más difíciles asociados con el análisis espectroquímico con rayos X son: la excitación múltiple, donde la fluorescencia de un elemento excita la fluorescencia en otro elemento y los fenómenos dependientes de la diferencia de matrices de las muestras.

**Ejemplo 1** Una aleación particular contiene hierro y níquel. Cuando se excita la aleación, las fluorescencias por rayos X se detectan rápidamente y se pueden usar para la identificación y análisis cuantitativo. Los datos obtenidos para una serie de estándares dentro del intervalo de porcentaje encontrado en las aleaciones se muestran abajo. (Los valores han sido corregidos por fondo y por errores instrumentales.) Estos pares de valores listados muestran en cada caso la emisión fluorescente (1.65 Å) correspondiente al porcentaje de níquel presente: 1.0%—5.6; 2.0%—10.6; 3.0%—14.7; 4.0%—18.2; 5.0%—21.7; 6.0%—24.4; 7.0%—26.6; 8.0%—28.3. Una aleación desconocida que contiene sólo hierro y níquel se analizó y dio una emisión fluorescente de 22.4 en la línea $K_{\alpha 1}$ del níquel con una corrección por fondo de 1.7. Calcule el porcentaje de níquel en la aleación.

*Solución* Los datos de calibración se grafican como intensidad contra porcentaje de níquel y se obtiene una curva no lineal de trabajo. El valor para la incógnita (22.4) se corrige por fondo (1.7) para dar una intensidad corregida de 20.7. Ésta corresponde a una concentración de níquel de 4.7%. *Resp.*

## PROBLEMAS

*22-1. Si se supone que un compuesto X muestra un coeficiente de absorción de masa de 4.75 $cm^2/g$ en la línea $K_{\alpha 1}$ para el cobre (1.54 Å), ¿cuál será el coeficiente de absorción de masa aproximadamente en la línea $K_{\alpha 1}$ del zinc (1.43 Å).

*22-2. La determinación de cobalto en ciertas muestras biológicas se hizo utilizando la absorción por rayos X. Una serie de estándares que se sabe que está libre de cobalto dio lecturas de absorción en el intervalo de 10 a 14 unidades. Después se obtuvieron datos para una curva de calibración, usando soluciones de concentración de cobalto conocida.

| *Concent. de* Co, % | *Absorción* |
|---|---|
| 0.00 | 10, 11, 14 |
| 0.50 | 17, 19, 17 |
| 1.00 | 23, 25, 25 |
| 1.50 | 28, 29, 29 |
| 2.00 | 34, 37, 36 |
| 2.50 | 42, 40, 40 |

Una muestra desconocida se trató del modo prescrito y produjo valores de absorción de 22, 23, 22. Calcule el porcentaje de cobalto en la muestra desconocida.

22-3. El análisis del cloro ligado orgánicamente utilizando la absorción por rayos X ha sido descrito por Griffen [*Anal. Chem.*, **34**, 606 (1962)]. Usando la línea K de rayos X del manganeso, el coeficiente de absorción de masa del cloro es de 102 $cm^2/g$, mientras que el hidrógeno, carbono y oxígeno tienen valores de 0.2, 4.5 y 11.4 $cm^2/g$, respectivamente. Elabore una gráfica que muestre la absorbancia contra ml de tricloroetileno agregado a 50 ml de una mezcla de solvente de composición promedio 68.2% C, 13.6% H y 18.2% O para el intervalo de 0 a 5 ml de tricloroetileno (densidad = 1.46). El área de la muestra es de 4.25 $cm^2$, el solvente tiene una densidad de 0.74 $g/cm^3$ y es de 0.5 cm de espesor. (Suponga que no hay cambio de volumen al mezclar.)

*22-4. Bartkiewicz y Hammatt [*Anal. Chem.*, **36**, 833 (1964)] describieron un procedimiento de fluorescencia por rayos X para determinar el cobalto, el zinc y el hierro en matrices orgánicas. Los orgánicos se toman primero en solución, a la cual se agrega una cantidad conocida de naftenato de cobre que sirve como estándar interno. Mediante soluciones estándares, se obtuvieron los siguientes datos para una curva de calibración del zinc (todas las intensidades están corregidas):

| % Zn | *Intensidad del* Zn | *Intensidad del* Cu |
|---|---|---|
| 0.10 | 15.6 | 26.0 |
| 0.20 | 27.0 | 27.0 |
| 0.30 | 39.2 | 28.0 |
| 0.40 | 46.7 | 27.0 |
| 0.50 | 50.0 | 25.0 |

Una muestra desconocida de 0.50 g se trató de la manera recomendada y produjo las siguientes intensidades: cobre, 25.0; zinc, 27.5. Calcule el porcentaje de zinc en la incógnita.

*22-5. Para medir el espesor de una pintura de plomo, se analiza la fluorescencia del plomo de la pintura, con rayos X. Al aumentar el espesor de la pintura, la señal de fluorescencia de los rayos X del plomo aumenta de la manera indicada en los datos siguientes, en los cuales los pares de valores muestran en cada caso las unidades de intensidad de fluorescencia correspondientes a las pulgadas de espesor de la pintura. 0.00 pulg.—0.0 unidades; 0.02 pulg.—14.5 unidades; 0.04 pulg.—28.8 unidades; 0.06 pulg.—43.6 unidades; 0.08 pulg.—58.2 unidades; 0.10 pulg.—71.5 unidades; 0.12 pulg.—85.0 unidades. Calcule el espesor de una muestra de pintura que exhibe una intensidad de fluorescencia por rayos X de 47.5 cuando se mide bajo las mismas condiciones.

*22-6. Se estudió el análisis del zinc en residuos de aceite, utilizando la fluorescencia por rayos X. Se seleccionó la línea del zinc ($K_{\alpha 1}$) a 1.43 Å y se obtuvieron los siguientes datos de calibración usando el galio como estándar interno:

| % Zn | *Razón de conteo del* Zn | *Razón de conteo del* Ga |
|---|---|---|
| 0.10 | 91 | 700 |
| 0.20 | 185 | 710 |
| 0.30 | 272 | 680 |
| 0.40 | 374 | 705 |

Las velocidades están en conteos por segundo (c.p.s.) y se han corregido por fondo. El análisis de una incógnita produjo las siguientes razones de conteo corregidas: Zn, 235 c.p.s.; Ga, 710 c.p.s. Calcule el porcentaje de zinc en los residuos desconocidos de aceite.

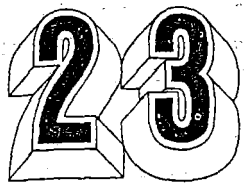
*22-7. Una pieza fracturada de acero se va a analizar para detectar discontinuidades elementales en el lugar de la fractura, usando un probador electrónico. Análisis previos mostraron que en la masa del acero la concentración del níquel es de 2.05%. Con el microprobador se obtuvieron los siguientes datos en varios puntos de la muestra de acero que se desprendió de la fractura.

| *Tiempo para obtener 10 000 conteos* Ni ($K_{\alpha 1}$) 1.54 Å, *s* | *Fondo; tiempo para obtener 100 conteos, s* |
|---|---|
| 68.4 | 24.5 |
| 69.3 | 24.9 |
| 67.0 | 24.1 |
| 68.5 | 24.7 |
| 69.0 | 25.1 |

Las cinco mediciones siguientes se hicieron a lo largo de la línea de fractura.

| *Tiempo para obtener 1 000 conteos* Ni ($K_{\alpha 1}$) 1.54 Å, *s* | *Fondo; tiempo para obtener 100 conteos, s* |
|---|---|
| 68.7 | 24.3 |
| 69.5 | 24.2 |
| 67.3 | 24.5 |
| 67.4 | 24.7 |
| 68.8 | 24.2 |

Calcule el porcentaje promedio del níquel en las vecindades de la fractura.



# Resonancia magnética nuclear

## 23-1 Principios

Si la rotación axial del núcleo y su momento magnético correspondiente son diferentes de cero para una muestra sujeta a un fuerte campo magnético, puede ocurrir absorción en la región de radiofrecuencia del espectro electromagnético. Esta condición la cumplen muchos núcleos, como: $H^1$, $C^{13}$, $N^{14}$, $O^{17}$, $F^{19}$ y $P^{31}$; y la mayoría de las aplicaciones de la resonancia magnética nuclear (rmn) se ha hecho con estos núcleos.

En presencia de un campo magnético externo, el momento angular nuclear ($I$) se cuantiza. En los casos en que $I = \frac{1}{2}$, hay sólo dos niveles posibles de energía y las rotaciones de los núcleos estarán casi igualmente divididos entre los dos niveles. Para una fuerza de campo específica, la transición nuclear de un nivel de energía al otro corresponde a una absorción específica en la región de radiofrecuencia. Esta absorción constituye la base para la espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

En la aplicación de la rmn a los problemas químicos ha sido práctica común utilizar instrumentos que incorporan una frecuencia de radio fija y después variar el campo magnético. El campo magnético aplicado también induce momentos magnéticos en los electrones alrededor del núcleo, que a su vez afectan las condiciones de resonancia para el núcleo específico. Bajo las condiciones de un campo fijo de radiofrecuencia en diferentes medios electrónicos, cada uno requerirá un campo magnético específico y diferente para que ocurra la resonancia. Por ejemplo, en el espectro de resonancia magnética del protón del etanol, obtenido con un instrumento como el Varian A-60 bajo condiciones normales de operación, los protones $C_1$ exhiben absorción en la vecindad de las 3.6 p.p.m., pero los de $C_2$ absorben en la vecindad de 1.2 p.p.m. La diferencia se debe a los diferentes medios electrónicos del metileno y los grupos metilo, que a su vez son resultado de la proximidad del grupo hidroxilo a los protones $C_1$. Así, me-

diante el uso de la rmn pueden distinguirse núcleos similares unos de otros en medios que también pueden ser muy similares, hecho que ha ocasionado la extremadamente rápida aplicación de las técnicas de la rmn a una gran variedad de problemas químicos.

La aplicación principal de la espectroscopia de la rmn ha sido en el área de elucidación estructural. Por ejemplo, la técnica permite distinguir hidrógenos vecinales de hidrógenos geminales. La resonancia magnética nuclear se ha aplicado también a los problemas cinéticos y en ciertos casos al análisis de conformación. La aplicación de la rmn a los problemas cuantitativos se ha desarrollado más lentamente. Con la mayoría de los instrumentos comerciales es posible medir directamente una curva de absorción integrada. Sin embargo, para que la curva tenga significado, es esencial que sea corrida con gran cuidado para evitar dificultades debidas a la saturación y desplazamiento de la línea de base; por esta razón se usan frecuentemente estándares tanto internos como externos cuando se realiza un trabajo cuantitativo. Una curva de absorción integrada tiene la forma de un número de escalones de alturas diferentes, donde la altura total es proporcional al número total de núcleos analizados presentes en la molécula en estudio. La diferencia en alturas entre dos escalones cualesquiera es proporcional al número de núcleos que originan esa absorción específica. En la figura 25 se muestra el espectro de absorción por rmn del 2,6-dimetilfenol y su espectro de absorción integrado. En el caso general, es posible, mediante el integrador electrónico, analizar el compuesto A en presencia del compuesto B, siempre que el compuesto A exhiba absorción en una región en donde el compuesto B no lo haga.

Una ventaja de usar la rmn para el análisis es que el método no es destructivo y es conveniente. Si la muestra es un líquido, puede correrse directamente, si es un sólido, se disuelve en un solvente apropiado. Hasta hace poco era necesario

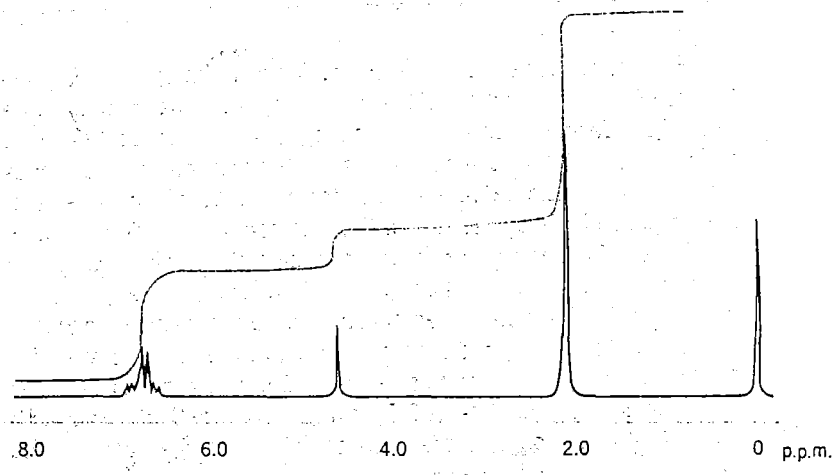



Fig. 25 Espectro de absorción de RMN para el 2,6-dimetilfenol y espectro integrado.

trabajar con cantidades relativamente grandes de material (por ejemplo, 50 mg) para lograr una buena señal. Ahora se han realizado varios intentos para aliviar esta dificultad. Uno ha sido el desarrollo de tubos más pequeños para las muestras; otro ha sido el desarrollo de técnicas para promediar señales que permiten el tratamiento estadístico de las relaciones señal-a-ruido pobres, que se obtienen en bajas concentraciones.

**Ejemplo 1** El análisis de la alanina en presencia de $\beta$-alanina puede realizarse utilizando su espectro de rmn en $D_2O$. Una solución al 5.00% de alanina en $D_2O$ exhibe una intensidad integrada de 980 a 1.48 p.p.m. debido al grupo $\alpha$-metilo. Una solución al 5.00% de $\beta$-alanina bajo las mismas condiciones exhibe una intensidad integrada de 650 a 2.54 p.p.m. debido al grupo $\alpha$-metileno presente en esta molécula. Una solución al 5.00% de una mezcla desconocida que contiene sólo alanina y $\beta$-alanina en $D_2O$ exhibió intensidades integradas de 377 a 1.48 y 400 a 2.54 p.p.m. Calcule el porcentaje de alanina en la mezcla.

*Solución*

$$\frac{377}{980} \times 100 = 38.5\% \text{ alanina} \qquad \textit{Resp.}$$

Se puede hacer una verificación usando $\beta$-alanina:

$$\frac{400}{650} \times 100 = 61.5\% \ \beta\text{-alanina} \qquad \textit{Resp.}$$

## PROBLEMAS

***23-1.** En el análisis de una serie de derivados del butanol [*Z. Anal. Chem.*, **205**, 194 (1964)], se encontró que debido a los efectos estéricos, la señal del grupo OH aparece a diferente fuerza de campo para cada compuesto. Los siguientes datos se obtuvieron en idénticas condiciones de operación:

| *Sol. en benceno* | *Intensidad integrada* |
|---|---|
| 5.00% 2,2-dimetil-1-butanol | 47 unidades a 4.7 p.p.m. |
| 8.00% 2,2-dimetil-3-butanol | 75 unidades a 4.3 p.p.m. |
| 6.00% 2,3-dimetil-2-butanol | 57 unidades a 4.0 p.p.m. |

Calcule el porcentaje de cada compuesto presente en una mezcla que exhibe intensidades integradas de 65 unidades a 4.7 p.p.m., 55 unidades a 4.3 p.p.m. y 20 unidades a 4.0 p.p.m.

***23-2.** El análisis del hidrógeno por espectroscopia de rmn ha llegado a ser una poderosa herramienta debido a su simplicidad inherente y relativa velocidad. El área total integrada (medida en un espectrómetro estándar de resonancia magnética de protones) puede describirse con la siguiente ecuación:

$$\text{Área total (o intensidad integrada)} = kWH$$

en donde $k$ = constante de proporcionalidad
$W$ = peso de la muestra disuelta en un volumen estándar
$H$ = % de hidrógeno en la muestra

Se preparó una muestra estándar que contenía 0.320 g/ml de *n*-decano en $CCl_4$. Exhibió una intensidad integrada de 922 unidades. Se preparó una muestra desconocida que contenía 0.285 g/ml del compuesto desconocido, en $CCl_4$. Su intensidad se midió en un tubo de idéntico diámetro en el mismo instrumento, y dio 325 unidades. Calcule el porcentaje de hidrógeno en la muestra desconocida.

*23-3. La determinación cuantitativa del 1-fenil-1-bromopropano (I) en presencia de 1-fenil-2-bromopropano (II) por medio de la rmn ya se ha descrito [*J. Org. Chem.*, 29, 1503 (1964)]. Para este sistema se ha encontrado que la rmn es superior a la cromatografía de gases debido a las propiedades térmicas similares de los compuestos y la dificultad de separarlos. La absorción del protón en el grupo —CHBr— ocurre a 4.77 y 5.85 $\tau$ para los compuestos I y II, respectivamente. 0.540 g de una mezcla desconocida que contiene tanto bromopropanos como otros compuestos, se disuelve en 10.0 ml de $CCl_4$, el cual ya contiene tetrametilsilano. Esta solución se corre directamente y la intensidad integrada a 5.85 $\tau$ es 40% mayor que la intensidad integrada a 4.77 $\tau$. La intensidad integrada a 4.77 $\tau$ es sólo del 25% como cuando se mide una solución de 0.20 g de II puro, tratado en forma similar a la incógnita. Calcule el porcentaje de I y el porcentaje de II en la mezcla.

*23-4. El análisis del flúor en los compuestos orgánicos es frecuentemente largo y tedioso. Se ha descrito un método [*Anal. Chem.*, 36, 1713 (1964)], en el cual se utiliza la resonancia magnética nuclear del flúor, cuando la concentración de flúor en las muestras de soluciones preparadas es mayor que 1 *M*. En el artículo también se describe el uso del fluorobenceno como estándar interno. Utilizando $CCl_4$ como solvente, se obtuvieron los datos siguientes:

| | |
|---|---|
| Peso de fluorobenceno tomado | 1.94 g |
| Peso de la incógnita tomado | 0.57 g |
| Volumen de solvente usado | 5.00 ml |
| Intensidad integrada debido al fluorobenceno | 784 unidades |
| Intensidad integrada debido a la incógnita | 387 unidades |

Calcule el porcentaje en peso del flúor en el compuesto desconocido.

*23-5. La detección de hidrógenos reemplazables por rmn ha sido descrita por varios investigadores. También se ha demostrado que para sistemas en donde el intercambio con $D_2O$ es rápido, resulta un solo pico tanto del hidrógeno activo como del agua. Para describir mejor un producto natural complicado, un investigador quiso determinar el número de hidrógenos fácilmente reemplazables. En el método usado, el estándar externo contenía 0.50% de metanol en piridina, en la cual la concentración de $D_2O$ era 1.0 *M*. En estas condiciones, la intensidad integrada para el pico de hidrógeno HDO activo fue de 745 unidades. Una solución al 2.00% del producto natural desconocido se trató de manera similar y se encontró que la intensidad integrada para el pico correspondiente fue de 227 unidades. Suponiendo que el instrumento fue estable y que los tubos eran del mismo diámetro, etc., calcule el porcentaje en peso de hidrógeno activo en el producto natural desconocido.

*23-6. El análisis cuantitativo de ciertos surfactantes no iónicos por rmn ya se ha descrito [*Anal. Chem.*, 35, 1283 (1963)]. Específicamente el interés se centró en la longi-

tud de las cadenas laterales del alquilo como sustitutos de los condensados del óxido fenol-etileno. Se demostró que los cuatro protones encontrados en el anillo bencénico podían usarse con propósitos de calibración. La absorción en la vecindad de 6.1 $\tau$ se atribuyó a los protones de la cadena de óxido de etileno más el grupo terminal OH y se afirmó que la absorción a $\tau$ aún más alta, resultaba de la cadena lateral del alquilo. Para un surfactante particular, la intensidad integrada para los protones del benceno fue de 240 unidades, mientras que las intensidades a 6.1 $\tau$ y 8.9 $\tau$ fueron de 440 y 540 unidades, respectivamente. (*a*) Calcule el número promedio de protones encontrados en el grupo alquilo. (*b*) ¿Cuál es la relación del óxido de etileno más los protones del hidroxilo terminal con el número de protones aromáticos?

*23-7. La clasificación de los alcoholes por espectroscopia de rmn ya se ha descrito en la literatura [*JACS*, **86**, 1256 (1964)]. El solvente usado para estos estudios fue el dimetilsulfóxido (DMSO). En las condiciones en que se usó, la resonancia del protón de hidroxilo del alcohol *cis*-4-*t*-butilciclohexil (solución al 10%) ocurre a $\tau = 5.89$ y es de igual magnitud (51 unidades) que la del isómero *trans* cuya absorción es a $\tau = 5.55$. En un análisis particular, estos dos compuestos son los únicos extraídos, que tienen absorción en la región de 5.4 a 6.1 $\tau$ y pueden analizarse usando la rmn. Una muestra de 5.00 g se extrajo a 90% de eficiencia y después se concentró. El material resultante se disolvió para hacer 6.0 g de solución DMSO. El espectro de rmn obtenido tuvo intensidades integradas de 78 y 34 unidades de 5.89 y 5.55 $\tau$, respectivamente. Calcule el porcentaje en peso de cada isómero en el material original.

23-8. El análisis de la criptopina encontrada en muestras de tebaína "pura" se ha publicado en la literatura. La tebaína exhibe absorción debido a tres protones entre 4.8 y 5.75 p.p.m. y absorción debida a dos protones entre 5.75 y 7.15 p.p.m. La criptopina no exhibe absorción entre 4.8 y 5.75 p.p.m., pero sí exhibe absorción debido a seis protones entre 5.75 y 7.15 p.p.m. Deduzca una expresión para determinar cuantitativamente la concentración de la criptopina en la tebaína.

# Espectrometría de masa

## 24-1 Principios

Desde su inicio, la espectrometría de masa ha estado asociada con el análisis tanto cualitativo como cuantitativo. Desde el punto de vista cuantitativo, la espectrometría de masa se ha aplicado con éxito a un número cada vez mayor de problemas.

Muchos tipos diferentes de espectrómetros de masa se han diseñado y hay varios que existen como instrumentos comerciales, pero ciertos componentes básicos son comunes a todos ellos. Se ha encontrado que es difícil en muchos casos encontrar los medios para colocar la muestra, en cualesquiera que sea su estado físico, dentro de la cámara donde ella puede ser ionizada. Como al principio se analizaban sólo gases, era posible medir el número de moles de un gas particular presente en una mezcla, usando estándares y aplicando la ley de Dalton. Sin embargo, debido a la necesidad de analizar compuestos de baja volatilidad, se desarrollaron una variedad de otras técnicas y "sistemas de introducción de muestras". Con frecuencia se usan sistemas de alimentación con calefacción y pueden colocarse muestras sólidas en un pequeño crisol o sobre un alambre y después calentarse directamente en la fuente iónica.

Es necesario un medio para producir iones a partir de moléculas neutras o átomos presentes en la fuente iónica. Esto generalmente se realiza pasando las especies gaseosas a través de un haz electrónico. Como resultado de las colisiones de los electrones con las moléculas, la molécula pierde un electrón y queda cargada positivamente. Esto se indica en forma esquemática como sigue:

$$\text{Molécula} + e^- \longrightarrow \text{molécula}^+ + 2\,e^-$$

A la energía del haz electrónico, que justamente es suficiente para originar una ionización simple de la molécula, y en general produce el ion molecular, se denomina *potencial aparente*. Sin embargo, cuando la energía del haz electrónico se incrementa, la magnitud del

pico ion-molecular disminuye y aparece un gran número de picos fragmentados, resultantes de la fragmentación de la molécula para formar iones distintos del ion molecular. Un espectro de masa como se obtiene normalmente incluye todos estos picos fragmentados y además picos resultantes de la presencia de isótopos de concurrencia natural. También se han utilizado con éxito otras fuentes como las debidas a la ionización térmica, emisión de campo, fotoionización, descarga de arco y chispa.

Para separar un ion de cierta relación masa a carga, de otro ion de diferente relación masa a carga, se ha usado una gran variedad de técnicas. Tres de las más comunes son la del tiempo de vuelo, la de enfoque magnético simple y la de instrumentos de doble enfoque. El espectrómetro de masa de tiempo de vuelo separa los iones con base en sus velocidades en un tubo de desviación evacuado. Si todos los iones inician su trayectoria al mismo tiempo, el ion de menor relación masa a carga alcanzará al detector primero. El tiempo de vuelo en un ion en un instrumento comercial Bendix puede aproximarse con la ecuación $t = 2m/e$, en donde $m$ es la masa del ion y $e$ es su carga (suponiendo un potencial de aceleración de 3,000 volts y un tubo de desviación de 100 cm). La mayoría de los instrumentos de enfoque simple dependen de un campo magnético para separar iones de diferente masa. Bajo la influencia de un campo magnético, el ion de relación masa a carga más baja será desviado más lejos, suponiendo que todos los iones tienen la misma velocidad inicial. Esta propiedad puede utilizarse en una variedad de formas, aunque el método más común consiste en enfocar sobre la ranura de salida, los iones de relaciones masa a carga incrementadas o disminuidas mediante el cambio del campo magnético.

Con el uso de instrumentos de enfoque simple, varias dificultades son aparentes. Dentro de éstas está el hecho de que no todos los iones producidos en la fuente tienen la misma velocidad; por tanto, la deflexión del haz no es completamente homogénea. Mattauch y Herzog vencieron esta dificultad diseñando un instrumento de doble enfoque. En él se incorporaron un analizador electrostático que produce iones de energía casi homogénea y un analizador magnético que opera de la manera normal (magnéticamente) y sigue al analizador electrostático. La incorporación de dos analizadores en un espectrómetro de masa produce espectros de masa de tipo completamente diferente, con muchas aplicaciones útiles que son inaccesibles a los instrumentos de enfoque simple.

Se han aplicado varios métodos para detectar iones en un espectómetro de masa. La placa fotográfica se usó en muchos de los primeros instrumentos y también se utiliza en algunos instrumentos de doble enfoque. Con mayor frecuencia se incorpora alguna forma de detección eléctrica, como la copa de faraday, la cual se liga con un electrómetro. También se usan con frecuencia los multiplicadores electrónicos. Con la detección eléctrica, la señal de salida se graba en un registrador de gráficas o en un registrador oscilográfico.

En la figura 26 se muestra una porción de un espectro de masa típico obtenido con un instrumento de enfoque simple con detección eléctrica. Para evitar el registro de más espectros de los necesarios, es práctica común utilizar un registrador

equipado con varios canales. Tales registradores oscilográficos incorporan varios galvanómetros ópticos, cada uno de los cuales se ajusta para diferentes sensibilidades; así, cada línea mostrada corresponde a una sensibilidad diferente. En forma similar, con la detección fotográfica, el espectro obtenido normalmente incluirá muchos espectros correspondientes a espectros de diferentes sensibilidades, registrados en la misma gráfica. Estos espectros que se obtienen directamente del espectrómetro de masa son difíciles de manejar e inconvenientes para su interpretación. Por esta razón, los espectros se transforman en general en una de las dos formas, ya sea manualmente o por medio de una computadora.

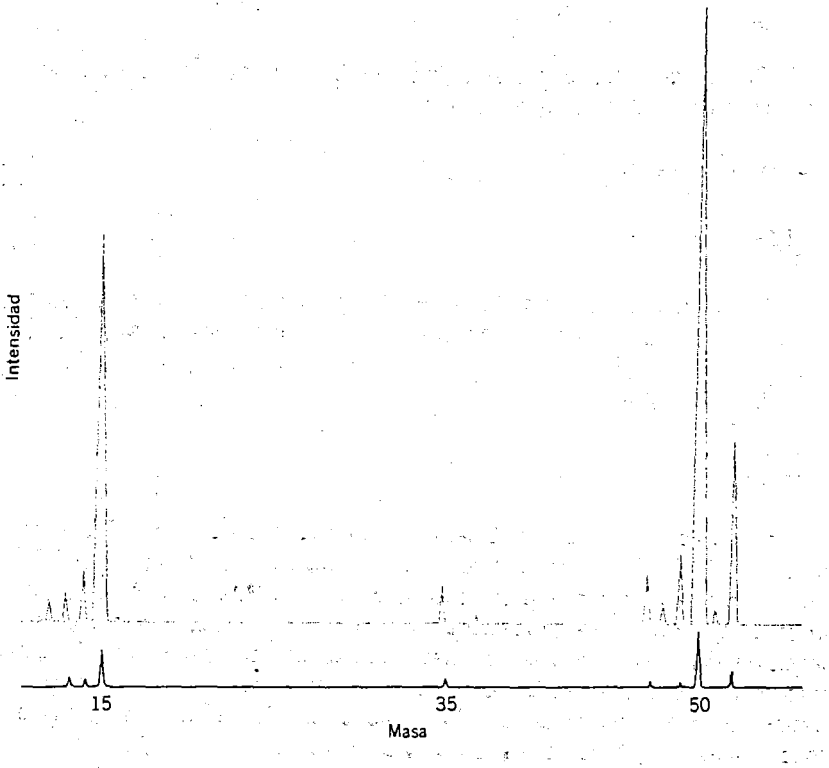



**Fig. 26 Espectros de masa del monoclorometano (relaciones de sensibilidades = 1:3:10:30).**

Para propósitos de interpretación de un espectro de masa, se acostumbra registrar la abundancia relativa de un ion particular contra la relación de masa a carga ($m/e$). Al ion de mayor abundancia (el "pico base") se le asigna un valor de 100 y las abundancias de los otros iones se calculan con respecto a éste. Para propósitos de trabajo cuantitativo, estos datos se arreglan frecuentemente en forma de tabla como se ilustra abajo para el caso de datos espectrales de masa del monoclorometano.

| *m/e* | *Abundancia relativa* | *m/e* | *Abundancia relativa* |
|---|---|---|---|
| 12 | 3.3 | 47 | 7.1 |
| 13 | 5.4 | 48 | 3.4 |
| 14 | 8.4 | 49 | 11.4 |
| 15 | 72.3 | 50 | 100 |
| 16 | 1.0 | 51 | 3.8 |
| 35 | 6.2 | 52 | 31.0 |
| 37 | 1.9 | | |

La comparación de espectros, particularmente aquellos que se obtienen con diferentes instrumentos, es un proceso mucho más difícil. Es importante saber qué contribución hace cada pico en la corriente iónica total (o sea, en la suma de todos los picos). Por esta razón los espectros se presentan a veces como porcentaje de $\Sigma_m$ contra *m/e*, en donde $\Sigma_m$ es el porcentaje de la corriente iónica total debida a un solo pico y donde la corriente iónica total se mide a partir de cualquier pico *m/e* específico hasta el pico de más alto peso molecular en el espectro. En la figura 27 se ilustran ambas formas gráficas de presentación en una gráfica; el eje de la izquierda es la abundancia relativa (en porcentaje del pico base) y el eje de la derecha es el porcentaje de $\Sigma_m$.

El uso incrementado de instrumentos de doble enfoque ha añadido una nueva dimensión a la espectrometría de masa. Debido a su gran poder de resolución, normalmente mayor de 1 parte en 25,000, ahora puede determinarse

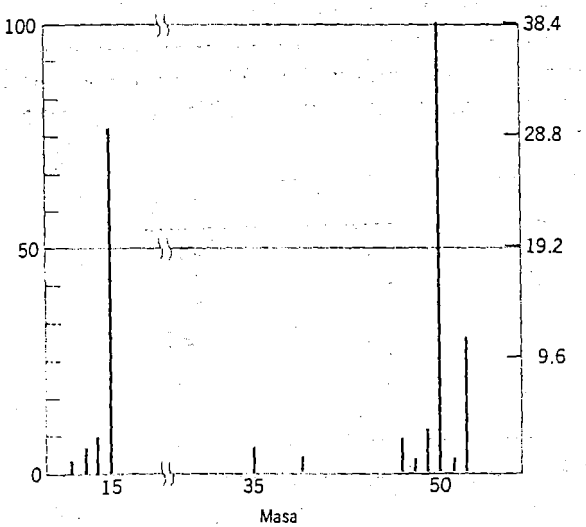



Fig. 27 Métodos de presentación de datos de espectros de masa. Eje de la izquierda: porcentaje de abundancia relativa (con respecto al "pico de base"). Eje de la derecha: porcentaje de $\Sigma_m$.

con gran precisión la masa de un ion particular en oposición al simple conocimiento del número entero de masa más próximo. Esto permite determinar la composición elemental del ion y frecuentemente de la molécula. Para el análisis cuantitativo, es cierto que el análisis de una mezcla puede basarse para cada especie en la intensidad de un solo pico debido sólo a un ion y este pico está claramente definido con respecto a los picos que lo rodean.

## 24-2 Aplicaciones

Tomando el caso simple de dos compuestos presentes en una mezcla, no es difícil imaginar que cada compuesto podría tener por lo menos un pico en su espectro que sería único y podría usarse para el análisis del compuesto. Para utilizar esta tentativa, es imperativo que haya muestras disponibles de los compuestos puros para que el espectro de masa de cada compuesto y su sensibilidad se pueda determinar. La sensibilidad se usa en este caso para expresar la altura del pico de la masa particular por unidad de presión de la molécula en la fuente iónica, si se está trabajando con una muestra gaseosa. En caso de que se trabaje con otro medio de introducción de muestra, se torna más difícil describir una sensibilidad precisa para cada compuesto particular y de hecho es normalmente necesario usar un estándar interno.

Otro método de análisis cuantitativo que se utiliza con frecuencia es la dilución de isótopos. Contrario a los métodos radiactivos, los análisis que utilizan un espectrómetro de masa pueden utilizar isótopos tanto estables como inestables. Sin embargo, desde el punto de vista práctico, el método es idéntico al estudiado en la sección acerca de las técnicas radioquímicas.

**Ejemplo 1** Una mezcla de 1-α-naftilpentadecano y su análogo saturado se analizaron en un espectrómetro de masa. Se obtuvieron los siguientes datos para la incógnita y para los componentes puros bajo las mismas condiciones de operación, en el mismo instrumento:

| *m/e* | *1-α-Naftilpentodecano* | *1-α-Decalilpentadecano* | *Incógnita* |
|---|---|---|---|
| 81 | 0.3 | 49.0 | 48.9 |
| 95 | 0.2 | 43.0 | 43.0 |
| 137 | 0.1 | 100 | 100 |
| 141 | 100 | 0.1 | 9.3 |
| 338 | 48.0 | 0.0 | 4.4 |
| 348 | 0.0 | 8.4 | 8.4 |
| Sens. | 0.797 | 0.910 | |

Calcule el porcentaje molar de cada compuesto en la mezcla.

*Solución*

1. Sea 1-α-naftilpentadecano el compuesto A y 1-α-decalilpentadecano el compuesto B.

2. Decida qué picos se van a usar para los cálculos. Para el compuesto A, el pico a $m/e = 338$ se prefiere obviamente. Para el análisis del compuesto B se escoge el pico a $m/e = 137$, puesto que el compuesto A presenta la menor interferencia a esta relación masa a carga.

3. Determine la presión parcial sin corregir debida a cada compuesto, estableciendo dos ecuaciones simultáneas:

$$100 = 0.1(X_A) + 100(X_B)$$
$$4.4 = 48(X_A) + 0.0(X_B)$$

4. Despejando,

$$X_A = 0.08 \qquad X_B = 0.92$$

5. Dividiendo entre los factores de sensibilidad apropiados, para obtener las presiones parciales de los dos gases:

$$\frac{0.08}{0.797} = 0.10 = P_A$$

$$\frac{0.92}{0.910} = 1.01 = P_B$$

6. La presión parcial multiplicada por 100 y dividida entre la suma de las presiones parciales ($\Sigma P_i$), da la composición porcentual molar de la mezcla:

$$\frac{0.10 \times 100}{1.11} = 9 \text{ mol \% de A} \qquad \textit{Resp.}$$

$$\frac{1.01 \times 100}{1.11} = 91 \text{ mol \% de B} \qquad \textit{Resp.}$$

El análisis cuantitativo de mezclas más complicadas en que se utiliza un instrumento de enfoque simple con frecuencia es el más usado. La suposición básica sobre lo que se realizan, estos análisis es que las alturas de los picos son estrictamente aditivos y el procedimiento es, por tanto, similar al utilizado en el análisis de absorción ultravioleta de mezclas de componentes múltiples. Sin embargo, en la espectrometría de masa frecuentemente pueden analizarse mezclas que contienen hasta 10 ó 20 componentes. Se utilizan dos aproximaciones básicas: el método de sustracción y el método de ecuaciones simultáneas lineales. En el ejemplo siguiente se ilustran ambos métodos con una mezcla de tres componentes; los mismos principios se aplicarían para mezclas más complejas.

**Ejemplo 2** Una mezcla contiene tres especies (A, B, C) en proporciones desconocidas. Los espectros de masa de los compuestos puros y sus sensibilidades se han corrido previamente. Los datos obtenidos se listan abajo como abundancias relativas. Calcule la composición porcentual de la mezcla (*a*) por el método de sustracción y (*b*) por el método de ecuaciones simultáneas lineales.

| *m/e* | A | B | C | *Incógnita* |
|---|---|---|---|---|
| 52 | 100 | 24.4 | 5.7 | 69.6 |
| 71 | 0.0 | 18.5 | 0.0 | 23.9 |
| 75 | 17.3 | 8.2 | 69.4 | 100 |
| 84 | 28.4 | 40.0 | 27.0 | 93.3 |
| Sens. | 0.425 | 0.780 | 0.940 | |

*Solución* (*a*)

1. Es necesario encontrar un pico en el espectro de masa debido a un solo componente. El pico a $m/e = 71$ para el compuesto B cumple este requisito. Entonces, la presión parcial sin corregir del componente B puede calcularse:

$$X_B = \frac{23.9}{18.5} = 1.29$$

2. Usando este valor, puede calcularse un nuevo espectro del compuesto B:

| *m/e* | B (*nuevo espectro*) |
|---|---|
| 52 | 31.5 |
| 71 | 23.9 |
| 75 | 10.6 |
| 84 | 51.6 |

3. Sustrayendo este espectro del espectro de la incógnita se obtiene un espectro diferente, debido sólo a los componentes A y C:

| *m/e* | *Incógnita* |
|---|---|
| 52 | 38.1 |
| 71 | 0.0 |
| 75 | 89.4 |
| 84 | 41.7 |

4. Los datos restantes pueden arreglarse como dos ecuaciones con dos incógnitas, usando los picos a $m/e = 52$ y $m/e = 75$, puesto que éstos muestran la mayor diferencia en magnitudes de pico para los dos componentes. [Los procedimientos anteriores (1) a (3) se desarrollarían normalmente en forma sucesiva hasta que quedaran sólo dos componentes.]

$$38.1 = 100(X_A) + 5.7(X_C)$$
$$89.4 = 17.3(X_A) + 69.4(X_C)$$

Despejando,

5. Calcule la presión parcial de cada componente, dividiendo la presión parcial sin corregir de cada componente, entre la sensibilidad apropiada:

$$0.31/0.425 = 0.73 = P_A$$
$$1.29/0.780 = 1.65 = P_B$$
$$1.21/0.940 = 1.29 = P_C$$
$$\Sigma P_i = 3.67$$

6. Calcule el porcentaje molar de cada componente dividiendo cada presión parcial entre la presión total y multiplicando por 100:

$$\left.\begin{aligned} \frac{0.73}{3.67} &= 20.0 \text{ mol \% de A} \\ \frac{1.65}{3.67} &= 45.0 \text{ mol \% de B} \\ \frac{1.29}{3.67} &= 35.0 \text{ mol \% de C} \end{aligned}\right\} \quad \textit{Resp.}$$

*Solución* (*b*) En esta solución se utiliza una matriz algebraica.

1. Para tres compuestos, es necesario establecer tres ecuaciones simultáneas lineales con tres incógnitas. Se usan los tres mismos picos que en la solución anterior.

$$\begin{aligned} 69.6 &= 100(X_A) + 24.4(X_B) + 5.7(X_C) \\ 23.9 &= 0.0(X_A) + 18.5(X_B) + 0.0(X_C) \\ 100 &= 17.3(X_A) + 8.2(X_B) + 69.4(X_C) \end{aligned}$$

2. Usando una matriz algebraica (o una computadora),

$$A = \begin{bmatrix} 100.0 & 24.4 & 5.7 \\ 0.0 & 18.5 & 0.0 \\ 17.3 & 8.2 & 69.4 \end{bmatrix}$$

que puede invertirse para dar

$$A^- = \begin{bmatrix} 0.0101 & -0 & -0.0025 \\ -0.0130 & 0.0540 & -0.0031 \\ -0.0083 & -0 & 0.0146 \end{bmatrix}$$

3. Estos valores pueden utilizarse, entonces, para establecer tres nuevas ecuaciones en las cuales se sustituyen las alturas de los picos *m/e* apropiados:

$$(X_A) = (0.0101)(69.9) + (-0.0130)(23.9) + (-0.0083)(100) = 0.31$$
$$(X_B) = (0.0540)(23.9) = 1.29$$
$$(X_C) = (-0.0025)(69.6) + (-0.0031)(23.9) + (0.0146)(100) = 1.21$$

4. Estos valores se tratan después de la misma manera que en la solución anterior.

## PROBLEMAS

***24-1.** Una muestra de gas argón especialmente purificada se analizó en un espectrómetro de masa y dio los datos siguientes:

| *m/e* | *% Abundancia* | *Masa* |
|---|---|---|
| 36 | 0.337 | 35.968 |
| 38 | 0.063 | 37.963 |
| 40 | 99.600 | 39.962 |

Calcule el peso atómico del argón que aparecería en una tabla periódica.

***24-2.** Los siguientes datos se obtuvieron para una serie de compuestos conocidos y para una mezcla de ellos.

| *m/e* | A | B | C | D | *Incógnita* |
|---|---|---|---|---|---|
| 67 | 100 | 16.0 | 17.0 | 12.3 | 100 |
| 84 | 0 | 25.0 | 0 | 0 | 14.9 |
| 97 | 0 | 7.0 | 0 | 44.0 | 80.8 |
| 105 | 5.4 | 0 | 42.0 | 8.5 | 26.1 |
| 109 | 4.8 | 4.2 | 100 | 1.5 | 26.6 |
| Sens. | 1.42 | 0.82 | 0.94 | 1.08 | |

(*a*) Calcule el porcentaje molar de cada especie en la mezcla, aplicando el método de sustracción. (*b*) Calcule el porcentaje molar de cada especie en la mezcla, usando el método de las ecuaciones simultáneas lineales. (*c*) ¿Concuerdan los resultados por ambos métodos?

***24-3.** En seguida se dan las porciones principales de los espectros de masa de varios hidrocarburos y de una incógnita de cuatro componentes. Calcule el porcentaje molar de cada uno de los hidrocarburos presentes en la mezcla desconocida. (Los datos se dan como abundancias relativas.)

| *m/e* | *2-Metil-pentano* | *3-Metil-pentano* | *2,2-Dimetil-butano* | *2,3-Dimetil-butano* | *Incógnita* |
|---|---|---|---|---|---|
| 29 | 17.6 | 61.0 | 50.0 | 9.77 | 41.5 |
| 39 | 16.9 | 18.1 | 26.4 | 16.5 | 23.9 |
| 42 | 53.3 | 5.53 | 5.16 | 86.7 | 43.3 |
| 43 | 100 | 28.4 | 100 | 100 | 100 |
| 56 | 4.20 | 75.7 | 28.9 | 1.00 | 30.8 |
| 57 | 10.0 | 100 | 97.1 | 0.66 | 66.4 |
| 70 | 6.34 | 1.47 | 3.22 | 0.63 | 2.72 |
| 71 | 27.0 | 5.39 | 72.0 | 15.5 | 49.1 |
| 86 | 2.98 | 3.03 | 0.05 | 3.37 | 2.88 |
| Sens. | 1.47 | 1.05 | 0.84 | 1.57 | |

*24-4. Con los mismos datos que aparecen en el problema 24-3, elabore una gráfica de abundancia relativa contra *m/e* para el componente principal y la incógnita. (*a*) ¿Se ven similares? (*b*) ¿Deberían verse similares?

*24-5. Los siguientes datos, que muestran las abundancias relativas, se obtuvieron para una mezcla de gases de cuatro componentes y para los cuatro compuestos puros A, B, C y D.

| *m/e* | A | B | C | D | *Incógnita* |
|---|---|---|---|---|---|
| 83 | 18.2 | 0.0 | 12.0 | 24.0 | 78.5 |
| 94 | 0.0 | 12.1 | 7.2 | 11.1 | 48.5 |
| 108 | 92.0 | 0.2 | 1.7 | 0.0 | 27.8 |
| 127 | 0.0 | 100 | 0.7 | 1.2 | 36.7 |
| 145 | 0.0 | 1.4 | 0.0 | 92.4 | 18.2 |
| 168 | 0.0 | 0.1 | 17.0 | 0.3 | 100 |
| 172 | 0.0 | 6.8 | 4.2 | 0.0 | 27.0 |
| Sens. | 1.21 | 1.04 | 0.97 | 1.51 | |

(*a*) ¿Cuáles cuatro picos escogería para analizar esta mezcla? (*b*) Calcule la composición porcentual de la mezcla desconocida. Desprecie la contribución del pico de cualquier otro compuesto cuya magnitud sea menor del 2% del pico que se está usando para el análisis.

*24-6. (*a*) Calcule más exactamente la composición porcentual de la incógnita del problema 24-5 aplicando el método de ecuaciones simultáneas lineales. Compare su respuesta con la obtenida en ese problema. (*b*) ¿Podría haberse aplicado la técnica de sustracción al problema 24-5?

*24-7. El análisis del compuesto X, cuyo pico base es a $m/e = 187$, se realiza por espectrometría de masa utilizando un estándar interno (sustancia Y), el cual da un pico mayor a $m/e = 182$. Se mezclan 5 ml de la mezcla desconocida con 0.50 ml de la solución que contiene 10% del estándar interno. (Todos los componentes son suficientemente volátiles a la temperatura usada.) Se obtuvieron los siguientes datos de calibración:

| *Altura del pico* $m/e = 187$ | *Altura del pico* $m/e = 182$ | *Concent. del comp. X en la calibración % molar, soluciones* |
|---|---|---|
| 8.10 | 19.3 | 1.3 |
| 64.9 | 79.0 | 2.6 |
| 47.5 | 44.0 | 3.4 |
| 77.0 | 55.0 | 4.5 |
| 38.2 | 22.6 | 5.3 |

Una muestra desconocida (5.00 ml) se mezcla con 0.50 ml de una nueva solución del estándar interno que contiene sólo 5% del compuesto Y, la relación de alturas de picos [*m/e* (187/182)] es 0.96. Calcule el porcentaje molar del compuesto X en la mezcla desconocida.

*24-8. El análisis de un importante compuesto industrial M es complicado debido al extremadamente pobre rendimiento en su síntesis. El material en cuestión muestra un

gran pico a $m/e = 188$. Por otro procedimiento se puede preparar una pequeña cantidad del compuesto puro M reemplazando sólo el átomo N por $^{15}N$. A la muestra impura desconocida que pesa 0.50 g se agregan 5.00 mg del compuesto M que contiene $^{15}N$ y los materiales se mezclan perfectamente. Se corre un espectro de masa en la mezcla resultante. La altura relativa del pico a $m/e = 188$ es de 71.5, mientras que a $m/e = 189$ es de 240. (*a*) Calcule el porcentaje del compuesto M presente en la muestra desconocida, suponiendo que la existencia natural del $^{15}N$ es insignificante. (*b*) Calcule el porcentaje del compuesto M presente en la incógnita, tomando en consideración la presencia de la existencia natural de $^{15}N$. (La abundancia natural del $^{15}N$ es de 0.36%.)

# 25 Refractometría y Polarimetría

## 25-1 Refractometría

Las mediciones por medio del índice de refracción se han usado para una variedad de propósitos tanto cualitativos como cuantitativos. El índice de refracción $n$ es la cantidad que generalmente se mide, en donde $n = \frac{\text{sen } i}{\text{sen } r}$; los ángulos $i$ y $r$ se ilustran mejor en la figura 28. Así, $n$ es una medida del grado al cual cambia la dirección de un rayo de luz al ir de un medio a otro. El símbolo $n_D^{20}$ se encuentra frecuentemente; la D indica que se usó la línea D del sodio para la medición y el número 20 representa la temperatura en grados centígrados. Puesto que el índice de refracción depende de la longitud de onda de la luz usada y de la temperatura, es imperativo que estos hechos queden explícitamente establecidos.

Se usan dos tipos básicos de refractómetros: el de Abbe y el de inmersión. En el *refractómetro de Abbe* se emplean dos prismas y la muestra se coloca entre ellos. Por medio de lentes y prismas adicionales, el instrumento proporciona el índice de refracción directa-

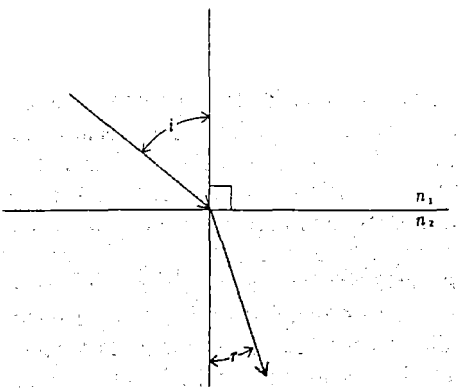



Fig. 28 Refracción de un haz de luz. ($n_1$ = medio número 1; $n_2$ = medio número 2; $i$ = ángulo de incidencia; $r$ ángulo de refracción.)

mente. El *refractómetro de inmersión* contiene sólo un prisma y compensadores y lentes relacionados. El prisma se coloca directamente en la solución por analizarse, pero es necesario disponer de 10 a 20 ml de la muestra de solución, mientras que el instrumento de Abbe requiere sólo una o dos gotas. La escala del refractómetro de inmersión está en divisiones que deben correlacionarse sea con el índice de refracción o con la concentración utilizando estándares de referencia o tablas publicadas. Con ambos instrumentos es imperativo mantener la temperatura constante.

Para el análisis cuantitativo de mezclas, se supone una relación lineal entre la fracción molar y el índice de refracción.

### PROBLEMAS

*25-1. Calcule el índice de refracción de una solución que contiene 35.0% molar de propanal ($n_D^{20} = 1.3636$) y 65.0% molar de 1-propanol ($n_D^{20} = 1.3850$).

*25-2. Si se supone una relación lineal entre el índice de refracción y la fracción molar, ¿cuál será la composición porcentual en peso de una mezcla de tolueno y $\alpha$-aminotolueno que tiene un índice de refracción de $n_D^{20} = 1.5195$? (Tolueno: $n_D^{20} = 1.4961$; $\alpha$-aminotolueno: $n_D^{20} = 1.5402$.)

*25-3. El contenido de alcohol en un caldo de fermentación se analiza destilando el alcohol del caldo, diluyendo hasta tener un volumen conocido con agua destilada y midiendo su índice de refracción, usando un refractómetro de inmersión. La lectura puede correlacionarse con el porcentaje de alcohol en volumen usando tablas estándares. El destilado de una muestra de 450 ml se recoge y se diluye con agua destilada hasta tener 100 ml. La lectura obtenida en la escala, usando un refractómetro de inmersión estándar, con esta solución es de 18.8, que corresponde a 3.45% de alcohol por volumen. ¿Cuál es el porcentaje de alcohol en el caldo?

*25-4. Una mezcla de ácidos pentanoico y heptanoico se analiza por refractometría, la cual tiene un índice de refracción de 1.4120 ($n_D^{20}$). Calcule el porciento mol y la composición porcentual en peso de la mezcla (ácido heptanoico: $n_D^{20} = 1.4216$; ácido pentanoico: $n_D^{20} = 1.4086$.)

## 25-2 Polarimetría

Es característica de ciertos compuestos que las velocidades de propagación de los componentes a la derecha y a la izquierda de un rayo de luz plano-polarizada a través del material son diferentes. El resultado es que el plano de luz polarizada habrá girado al pasar a través de una solución de tal compuesto. Al compuesto que origina este fenómeno se le denomina *ópticamente activo*. Como con la refractometría, la elección de la longitud de onda de la luz y el mantenimiento de una temperatura constante y conocida son extremadamente importantes. En condiciones adecuadas y usando un buen polarímetro, la rotación específica $[\alpha]$ (es decir, la rotación medida en condiciones estándar) es proporcional a la rotación medida en grados ($a$) a la concentración del soluto en gramos

por 100 ml de solución ($C$) y a la longitud de la trayectoria en decímetros ($b$) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$[\alpha]_\lambda^t = \frac{100a}{bC}$$

Como con la refractometría, la temperatura se indica con un índice superior y la longitud de onda de la luz utilizada con un índice inferior.

La actividad óptica se ha empleado para una variedad de problemas de identificación cualitativa y estructural. En análisis cuantitativo se ha demostrado que el grado de rotación depende de la concentración del soluto ópticamente activo en una serie de formas según sea el compuesto específico. Biot ha propuesto tres relaciones cuantitativas básicas:

$$[\alpha] = A + Bq$$
$$[\alpha] = A + Bq + Cq^2$$
$$[\alpha] = A + \frac{Bq}{C + q}$$

en donde $[\alpha]$ = rotación específica
$A$, $B$, $C$ = constantes
$q$ = fracción del peso de solvente presente en la muestra

Las tres ecuaciones representan una línea recta, una parábola y una hipérbola, respectivamente. Puesto que no es posible predecir qué relación entre concentración y rotación será seguida por un compuesto particular, es necesario preparar una serie de estándares de diferentes concentraciones para determinar primero la naturaleza de la curva para ese compuesto.

La polarimetría en varias formas ha encontrado gran aplicación en el análisis de los azúcares; el instrumento diseñado especialmente para este caso es el sacarímetro.

Los polarímetros consisten en unas cuantas partes: una fuente de luz, un prisma polarizante, un tubo para la muestra, un prisma analizador, una escala y un ocular. La rotación del prisma analizador con respecto al prisma polarizante permite medir en forma directa la potencia rotatoria. La introducción de un dispositivo de penumbra permite comparar dos porciones del campo para lograr el punto de balance. También se usan polarímetros fotoeléctricos y espectropolarímetros registradores más refinados.

## PROBLEMAS

*25-5. Un compuesto orgánico tiene una rotación específica de 45.20°. Una solución de este compuesto se coloca en un tubo de 10.0 cm y se encuentra que su rotación es de 13.20°. (*a*) ¿Cuál es la concentración del compuesto en la solución desconocida? (*b*) ¿Cuáles son las unidades de la concentración?

*25-6. Si la rotación medida del problema 25-5 se verificó con el tubo de muestra lleno con solvente y se encontró que fue de 1.08°, ¿cuál fue la concentración corregida del compuesto en la solución desconocida?

*25-7. Calcule la rotación específica de la brucina si su rotación ($a$) es de $-3.50°$ cuando se disuelven 9.88 g en 94.6 de etanol, suponiendo que no hay cambio de volumen al mezclarse. La solución se midió en un tubo de muestra de 5.0 cm. ¿Cuál sería la composición de la brucina en etanol si exhibiese una rotación de $-11.5°$ al medirse en las mismas condiciones de la solución mencionada?

*25-8. Tres soluciones estándares del compuesto X se preparan con 20, 50 y 80% de X, respectivamente. Las rotaciones específicas de las tres muestras son 5.95, 5.70 y 5.44, respectivamente. ($a$) ¿Cuál ecuación de Biot se aplica? ($b$) Calcule los valores de las constantes aplicables.

*25-9. Los siguientes datos se obtuvieron en un intento por determinar la relación entre la rotación específica y la concentración de turpentina disuelta en alcohol:

| *Turpentina* g | *Alcohol* g | *Rotación específica* |
|---|---|---|
| 10 | 90 | −37.061 |
| 50 | 50 | −37.566 |
| 90 | 10 | −38.486 |

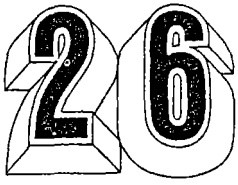
($a$) ¿Qué ecuación de Biot se ajusta a estos datos? ($b$) Calcule los valores numéricos de las constantes apropiadas.

*25-10. El análisis de una mezcla que, se sabe, contiene básicamente turpentina, se basa en la información dada en el problema 25-9 y en la suposición de que la turpentina es la única especie presente ópticamente activa. Se disuelven 10.0 g de la mezcla desconocida en etanol y se diluyen hasta tener 100 ml con etanol. Se encuentra que la rotación de la solución resultante, cuando se mide en un tubo de 20.2 cm, es de $-6.789°$. Calcule la concentración aproximada de la turpentina en la muestra.

*25-11. Un aminoácido tiene una rotación específica de 78.32° en una solución de HCl 1 $N$. Se sabe que cierta solución contiene una pequeña cantidad de aminoácido, pero la rotación de la solución es muy pequeña para medirse directamente. Un volumen de 10.0 litros de la incógnita se concentra a 50 ml y después se pasa a través de una columna cromatográfica. La porción del eluente que contiene sólo el aminoácido tiene un volumen de 150.0 ml, el cual se concentra luego a un volumen de 10.0 ml. Esta solución se mezcla con un volumen igual de HCl 2 $N$ y se encuentra que la rotación de la solución resultante es de 14.55° cuando se mide en un tubo de 19.8 cm. Calcule la concentración del aminoácido en la solución inicial desconocida.

# SEXTA PARTE

## Métodos Especializados



# Métodos Radioquímicos

Las partículas o rayos producidos en la descomposición radiactiva constituyen la base para muchos métodos analíticos. La elección del detector depende de la partícula (o rayo) que se mida y de la finalidad del experimento en particular. No se tratarán aquí las diferencias entre los diversos tipos de detectores sino más bien con los aspectos cuantitativos del fenómeno de descomposición radiactiva y con su aplicación a los problemas químicos en una variedad de técnicas.

## 26-1 Estadistica de conteo

Para toda desintegración radiactiva siempre se emitirá una partícula. Sin embargo, debido a ciertos efectos como los de coincidencia y geometría, la razón de conteo es normalmente proporcional a la velocidad de desintegración, pero no igual. Puesto que el proceso de descomposición radiactiva es estadístico por naturaleza, interesa al analista el uso de la teoría de la probabilidad y la estadística. Si es válida la suposición de que la vida media de la especie radiactiva es larga comparada con el tiempo de conteo, puede demostrarse que la desviación estándar en la cuenta total, $\sigma$, es aproximadamente igual a $\sqrt{N}$, en donde $N$ es el número de conteos tomados. La desviación estándar en la rapidez de conteo o actividad($\sigma_r$)simplemente es $\sqrt{\frac{r}{t}}$, en donde $r$ es la velocidad de conteo (en conteos por unidad de tiempo) y $t$ el tiempo. Entonces, sería correcto expresar la actividad como $r \pm \sigma_r$.

Para conocer la cuenta debida sólo a la muestra, casi siempre es necesario medir el fondo y después restarlo a la cuenta total.

**Ejemplo 1** ¿Cuál es la actividad de una muestra que contiene $C^{14}$ si la actividad medida es de 4 000 conteos por minuto (cpm) y la actividad de fondo es de 800 conteos cada dos minutos?

*Solución*

$4\,000/1 - 800/2 = 3\,600$ cpm *Resp.*

En el problema anterior, el analista debería haber incluido las desviaciones estándares para indicar la precisión de las mediciones. Entonces, los resultados habrían sido:

$$(4\,000 \pm 63) - \left(400 \pm \frac{14}{2}\right) = 3\,600 \pm \sigma_s$$

y $\sigma_s$, la desviación estándar de la actividad de la muestra puede calcularse de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\sigma_s = \sqrt{\sigma^2_{T(\text{muestra})} + \sigma^2_{T(\text{fondo})}}$$

Entonces, en el ejemplo citado, $\sigma_s$ sería igual a 64.5 y la actividad de la muestra quedaría expresada debidamente como $3\,600 \pm 64.5$ cpm. *Resp.*

La desviación estándar de un grupo de observaciones con una media que se aproxime a la media verdadera quedaría representada por $\sigma$ si el valor incluyera tanto la actividad del fondo como la de la muestra ($\sigma_s$ se usará si se considera sólo la actividad de la muestra). Si existen sólo errores casuales, entonces un gran número de observaciones pueden desviarse hasta un 68% en una cantidad igual $\pm\sigma$. Desde el punto de vista de una observación individual, un dato se desviará en una cantidad igual o menor que $\pm\sigma$ 68% del tiempo. Los límites correspondientes a $\pm 2\sigma$ y $\pm 3\sigma$ son 95 y 99%, respectivamente.

La desviación estándar relativa expresada en porcentaje también se utiliza con frecuencia y es

$$\frac{\sigma}{N} \times 100$$

El otro término que a veces se aplica a los métodos radioquímicos es el error probable de una determinación y se define como $0.68\sigma$.

## PROBLEMAS

***26-1.** Una especie radiactiva dio una velocidad de conteo con un contador de centelleo de 8,500 cpm. Estime la desviación estándar de la velocidad de conteo.

***26-2.** En el problema 26-1 también se midió la actividad de fondo y se encontró que era de 1 960 conteos por cada cinco minutos. ¿Cuál es la actividad de la especie radiactiva?

***26-3.** Calcule (*a*) la magnitud absoluta y (*b*) el porcentaje de variación a los niveles $1\sigma$, $2\sigma$ y $3\sigma$, para las especies que muestran una actividad corregida de 7 900 cpm.

***26-4.** Una muestra tiene una velocidad de conteo de 12 000 cpm mientras que el fondo registra 2 000 conteos en 5 minutos (*a*) Calcule la actividad de la muestra (*b*) ¿Cuál es el error probable en esta medición?

***26-5.** Un radioisótopo particular se analiza y muestra una actividad de 6 400 cpm. ¿Cuál es la desviación estándar relativa para esta medición expresada en porcentaje?

*26-6. Si la velocidad de conteo para una muestra particular de plata radiactiva es de 5,200 cpm (*a*) un conteo de 5,340 cpm, ¿estaría dentro del "error probable"? (*b*) Demuestre por qué.

*26-7. ¿Estaría el conteo de 5,340 dentro del 95% del límite de seguridad para la misma determinación del problema 26-6?

*26-8. Para una determinación particular, la desviación estándar relativa no debe exceder de ±1% en el límite de seguridad de 99% ($3\sigma$). (*a*) Determine el número de conteos que se necesitan para cumplir esta condición (*b*) Si la velocidad de conteo es de 3 600 conteos por segundo, ¿cuánto tiempo requerirá el conteo?

*26-9. Una muestra radiactiva exhibe un conteo de 350 durante un periodo de 6 minutos y el conteo de fondo es de 60 durante 2.5 minutos. ¿Cuál es la desviación estándar relativa de la medición de la muestra?

*26-10. La muestra analizada en el problema 26-9 se analiza nuevamente y da 370 conteos en 6 minutos, mientras que el conteo de fondo permanece igual. ¿Fuera de qué límite de seguridad cae esta observación (68, 95, 99%)?

## 26-2 Vida media

Al trabajar con cualquier isótopo radiactivo es necesario tener en cuenta su vida media, que es una forma de detectar el isótopo y la actividad específica de la muestra en cuestión. El método estándar para expresar la fuerza de un material radiactivo, independientemente de la partícula o rayo emitido, es el *curie*. El curie se define como la actividad de $3.70 \times 10^{10}$ desintegraciones por segundo; sin embargo, se usan más frecuentemente el milicurie (mc) y el microcurie ($\mu$c) La vida media también es de suma importancia, puesto que determina precisamente el cambio en actividad de la muestra con el tiempo. La descomposición de un núclido radiactivo sigue una ley de razón de primer orden tal que

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

en donde $N$ es el número de radionúclidos presentes en el tiempo $t$ y $\lambda$ es la constante de descomposición característica. Mediante la integración, reacomodo y sustitución de ciertas condiciones limitantes (que $N = N_0$, cuando $t = t_0$), se obtiene la siguiente ecuación:

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

En la mayoría de las mediciones, la actividad es la cantidad medida y se supone que es proporcional a la velocidad de desintegración. La actividad, entonces, llega a ser $A = \lambda N$, y la expresión de velocidad correspondiente es

$$A = A_0 e^{-\lambda t}$$

En el tiempo en que la mitad de los radionúclidos se han desintegrado, $t = t_{1/2}$, $N = N_0$ y $\lambda = \dfrac{0.693}{t_{1/2}}$. Expresado en términos de velocidad de conteo, esto se convierte en

$$A = A_0 e^{-0.693(t/t_{1/2})}$$

**Ejemplo 1** Una muestra contiene 5 mc (milicuries) de potasio-42 (vida media = 12.4 h) Calcule (*a*) la velocidad de desintegración inicial en desintegraciones por minuto (dpm). (*b*) La desintegración después de 40.0 h y (*c*) el número de gramos de potasio-42 inicialmente presentes.

*Solución*

(*a*) $5 \times 10^{-3} \times 60 \times 3.70 \times 10^{10} = 1.11 \times 10^{10}$ dpm *Resp.*

(*b*) $A = 1.11 \times 10^{10} e^{-0.693(40.0/12.4)}$

$= 1.11 \times 10^{10} e^{-2.23}$

$= 1.20 \times 10^{9}$ dpm *Resp.*

(*c*) $N = \dfrac{(5 \times 10^{-3})(3.7 \times 10^{10})}{0.693/12.4 \times 3{,}600} = 1.19 \times 10^{13}$

$= \dfrac{1.19 \times 10^{13}}{6.02 \times 10^{23}} \times 42.0 = 8.30 \times 10^{-10}$ g *Resp.*

## PROBLEMAS

***26-11.** ¿Cuántos curies están presentes en cada uno de los siguientes átomos, si todos son radiactivos? (*a*) 1.0 mg de $Cl_2^{38}$ (vida media del $Cl^{38} = 37.3$ min), (*b*) 6.0 $\mu$g de $I_2^{131}$ (vida media del $I^{131} = 8.05$ días), (*c*) 1.0 g de $Cs^{137}$ (vida media del $Cs^{137} = 30$ años).

***26-12.** ¿Cuál es el peso en gramos de cada uno de los siguientes átomos? (*a*) 1.0 $\mu$c de $Ca^{45}$ (vida media del $Ca^{45} = 164$ días), (*b*) 2.5 $\mu$c de $Y^{90}$ (vida media del $Y^{90} = 64$ h), (*c*) 3.0 $\mu$c de $Sr^{90}$ (vida media del $Sr^{90} = 30$ años).

***26-13.** Un precipitado de 25.0 mg de AgCl que contiene plata radiactiva (vida media = 270 días) tiene una actividad media de 148 cps usando un sistema de detección que tiene una eficiencia del 40.0%. Calcule el porcentaje de plata radiactiva en el precipitado.

***26-14.** Una muestra de $Na^{22}$ ($t_{1/2} = 15.0$ h) exhibe una actividad de 1,580 cpm. ¿Cuál será su actividad en (*a*) 7.5 h, (*b*) 22.5 h y (*c*) 4.5 días?

***26-15.** ¿Cuál será la actividad de 10 mc de $S^{35}$ ($t_{1/2} = 60$ días) después de 65 días?

***26-16.** Tanto el $Sb^{122}$ ($t_{1/2} = 2.8$ días) como el $Sb^{124}$ ($t_{1/2} = 60$ días) son emisores de partículas $\beta$. Si una mezcla de cantidades iguales de cada isótopo está presente inicialmente, ¿cuál será la relación de $Sb^{122}$:$Sb^{124}$ después de 30 días?

## 26-3 Aplicaciones analíticas

La aplicación de trazadores radiactivos a los problemas analíticos incluye una gran cantidad de técnicas y métodos. Trazadores tanto orgánicos como inorgánicos se usan en las titulaciones radiométricas, en experimentos de dilución de isótopos y para el desarrollo y evaluación de otros métodos analíticos. En cada

uno de estos métodos una molécula o ion que contiene el isótopo radiactivo está presente durante el curso de la reacción o cambio químico bajo investigación. Tomando mediciones de la actividad antes y después de la reacción, se puede determinar el punto final de una titulación, el curso de una reacción, el momento en que se completa una separación, etc.

En una titulación radiométrica, el titulante es con frecuencia una especie radiactiva. Si, por ejemplo, la titulación incluye una precipitación, las mediciones de la actividad de la solución durante el curso de la titulación permanecerán casi constantes y luego se incrementan después de que se ha alcanzado el punto final. También es posible medir la solubilidad de un compuesto particular incorporando un isótopo radiactivo en la especie que se está precipitando y después medir la actividad del precipitado en sí o medir la actividad residual de la solución.

Los métodos por dilución de isótopos se usan frecuentemente donde es difícil medir el producto de una reacción específica o proceso o separar todo un compuesto específico de una mezcla reaccionante. Sin embargo, si es posible aislar una porción del material en forma pura, entonces se agrega una pequeña cantidad del material bajo investigación, al cual se ha incorporado un isótopo radiactivo, se sigue el procedimiento y la actividad del material purificado se compara con la actividad del material agregado. Una comparación permite calcular la concentración del material en la mezcla original.

Si se supone que $W$ g del compuesto están presentes en la mezcla reaccionante y que $W'$ g del mismo compuesto que contiene un isótopo radiactivo (gravedad específica $= A'$) se agregan a la mezcla, aislando una pequeña cantidad del compuesto en su forma pura y midiendo su actividad específica ($A$), es posible calcular el valor de $W$, a partir de los otros tres valores medidos, aplicando la siguiente ecuación:

$$W = W'\left(\frac{A'}{A} - 1\right)$$

**Ejemplo 1** Se ha estudiado la determinación del mercurio presente como $HgCl_2$ en los catalizadores de carbono usando un método por dilución isótopica con $Hg^{203}$. A una muestra de 1.00 g del catalizador de carbono se le agregó 1.00 g de una mezcla sintética que contenía 1.00% de $Hg^{203}$ y tenía una actividad específica de 2 400 (cpm/g). Siguiendo el tratamiento adecuado, se separaron 100 mg de mercurio y se contearon (30.0 cpm). Calcule el porcentaje de mercurio en la muestra del catalizador de carbóno.

*Solución*

$W'$ es 0.0100 g
$A'$ es 2 400 cpm/g
$A$ es 30 cpm/0.100 g ó 300 cpm/g

Con la ecuación mencionada, se encuentra que $W$ es 0.0700 g y el porcentaje de mercurio en el catalizador de carbono es 7.00%. *Resp.*

## PROBLEMAS

*26-17. Se ha estudiado la determinación del calcio por precipitación con ácido oxálico etiquetado como $C^{14}$ y medición de la actividad del precipitado. Se obtuvieron los siguientes datos para una curva de calibración:

| *Calcio* $\mu g$ | *cpm* |
|---|---|
| 50 | 78 |
| 100 | 165 |
| 150 | 235 |
| 200 | 313 |

Una muestra desconocida de 0.500 g se convirtió en cenizas y el calcio fue separado por intercambio iónico y precipitado como el oxalato marcado con $C^{14}$. La muestra produjo un conteo de 204 cpm. Calcule el porcentaje de calcio en la muestra.

*26-18. La detección del contenido de cloruro en el tejido de varios animales puede hacerse por un método de dilución isotópica usando $Cl^{36}$. Se tomó una muestra de tejido de 0.800 g y se le agregó 1.00 ml de una solución de $NaCl^{36}$ $1.00 \times 10^{-2}$ $M$ que tenía una actividad de 185 cpm. La muestra completa se trató para eliminar la proteína y se convirtió en cenizas; después de un tratamiento posterior, se separaron 0.100 g de HCl y se contearon (400 cpm). Calcule el contenido de cloruro del tejido en términos del porcentaje de cloro.

*26-19. La determinación de sulfato usando $Cr^{51}$ como radiotrazador ha sido descrita por Armento y Larson [*Anal. Chem.*, 35, 918 (1963)]. La solución desconocida de sulfato se trata con una solución de cromato de bario en HCl. Después de la neutralización, el precipitado de sulfato de bario y el exceso de cromato de bario se filtran y se mide la actividad del cromato restante, equivalente al sulfato.

A 10.0 ml de una solución desconocida que contiene sulfato, se le agrega 1.00 ml de $BaCrO_4$ 0.200 $M$, el cual se conteó justamente antes de la adición, dando $170 \times 10^3$ cpm. A la solución mezclada y diluida hasta tener 25.0 ml en un matraz volumétrico se le dejó reposar por 30 minutos; el ácido se neutralizó con 5.00 ml de base, se centrifugaron y se contearon 1.00 ml de la solución sobrenadante ($2.41 \times 10^3$ cpm). Calcule la concentración de sulfato en la solución desconocida. (La vida media del $Cr^{51}$ es de 27.8 días y pueden despreciarse las correcciones por descomposición durante el tiempo requerido, puesto que el método necesita poco más de una hora.)

*26-20. Para desarrollar una técnica de separación, se investiga la distribución de cobalto entre la fase líquida y resina, para una resina de intercambio iónico. El $Co^{60}$ se usa como un medio conveniente para medir el coeficiente de distribución:

$$K_d = \frac{(Co)_{resina}}{(Co)_{solución}} = \frac{cpm/g\ resina}{cpm/g\ solución}$$

Se prepara una solución de cobalto tomando 50 ml de una solución de $Co^{++}$ $1.00 \times 10^{-4}$ $M$, agregando 1.00 ml de una solución de $Co^{60}$ ($1.42 \times 10^3$ cpm) y diluyendo hasta tener 100 ml. A ésta se agregan 5.00 g de resina, se equilibra la mezcla y se filtra la

resina. Se contea 1.00 ml de la solución restante en el mismo aparato que se usó inicialmente para la solución etiquetada y da $1.23 \times 10^3$ cpm. Calcule el valor $K_d$.

*26-21. Se va a usar fósforo ($P^{32}$) para determinar el grado en que el fosfato se absorbe en diferentes arcillas. 5.00 g de una arcilla particular se tritura, se muele, se seca, se criba y se mezcla con 500 ml de una solución de fosfato de sodio 0.0200 *M*. A esta mezcla se le agregan 10.0 ml de una solución de fosfato de sodio $2.00 \times 10^{-2}$ *M* que contiene $p^{32}$ y que exhibe una actividad de 7,450 cpm/ml. Siguiendo el equilibrio con la arcilla, la muestra se centrifuga y se contea 1.00 ml de la solución sobrenadante que produce un conteo de 135 cpm. Calcule (*a*) el número de gramos de fosfato absorbido por la arcilla y (*b*) la concentración de fosfato restante en la solución.

*26-22. Ya se ha descrito la determinación del ion fluoruro mediante la técnica de un radiotrazador. Bajo ciertas condiciones especiales, el tántalo ($Ta^{182}$) se extrae como el fluoruro de una solución ácido sulfúrico en diisobutilcetona. Los datos siguientes se obtuvieron aplicando la técnica prescrita y soluciones estándares de fluoruro que contenían de 400 a 800 μg de fluoruro.

| *Cantidad de fluoruro, μg* | *Actividad de extracto, cpm* |
|---|---|
| 400 | 4 760 |
| 500 | 6 290 |
| 600 | 7 800 |
| 700 | 9 330 |
| 800 | 10 880 |

Una muestra desconocida de agua, tratada de la misma manera que los estándares, exhibió una actividad de 7,110 cpm. Calcule la cantidad de fluoruro presente en la muestra desconocida.

*26-23. Uno de los pasos en la manufactura del compuesto X tiene bajo rendimiento, a menos que las condiciones se mantengan en forma muy precisa. Para verificar las condiciones, se decidió usar un procedimiento de dilución isotópica para medir la concentración de uno de los reactivos, la fenilalanina. Se retiraron 10.0 ml de la mezcla reaccionante y se les agregaron 1.00 ml de una solución de fenilalanina-$C^{14}$ $5.00 \times 10^{-3}$ *M* (actividad específica = $145 \times 10^3$ cpm/g). La mezcla de soluciones se equilibró y de ella se extrajeron y se purificaron 18.2 mg de fenilalanina (actividad = 576 cpm). Calcule la concentración de fenilalanina en la mezcla reaccionante.

## 26-4 Análisis de activación

En esta técnica, una muestra se somete a una gran dosis de neutrones, que producen nucleidos radiactivos de una unidad de masa mayor que el elemento bombardeado. Después los nucleidos radiactivos se analizan para proporcionar datos tanto cualitativos como cuantitativos para el sistema.

Durante el curso de la activación, el número de átomos radiactivos ($N^*$) presentes en la muestra se incrementa por el flujo de neutrones, pero disminuye

por la radiactividad natural de los radionucleidos producidos. La velocidad de producción ($R$) se apega a la expresión

$$R = N\Phi\sigma$$

en donde $N$ = número de núcleos disponibles
$\Phi$ = flujo de neutrones lentos, en neutrones $cm^{-2}\ s^{-1}$
$\sigma$ = sección transversal de captura de neutrones lentos, $cm^2$

Así, es posible derivar una expresión para $N^*$ en función de $R$ y del tiempo $t$:

$$N^* = \left(\frac{Rt_{1/2}}{0.693}\right)(1 - e^{-0.693t/t_{1/2}})$$

De esta ecuación puede deducirse que sería inútil bombardear la muestra por un periodo mayor de seis vidas medias; para muchos propósitos, los tiempos de irradiación de dos vidas medias serían adecuadas puesto que ésta produciría aproximadamente el 75% de la saturación. Existen dos casos limitantes que hacen posible un intento mucho más simple para el cálculo del tiempo de irradiación. (1) Si la vida media del isótopo que se está produciendo es larga con respecto del tiempo de irradiación, entonces la ecuación mencionada se simplifica a $N^* = Rt$. (2) Si la vida media es corta con respecto al tiempo de bombardeo, dicha ecuación puede simplificarse en forma diferente para quedar

$$N^* = \frac{Rt_{1/2}}{0.693}$$

Cuando una muestra compuesta por más de un elemento se sujeta a un análisis de activación, normalmente se producirá un número de radionúclidos diferentes. Las diferentes partículas y rayos emitidos pueden detectarse usando diferentes tipos de contadores. Por otra parte, es posible resolver la curva de descomposición obtenida, midiendo la radiactividad total producida por la muestra, como una función del tiempo. El logaritmo de la actividad se grafica contra el tiempo y las pendientes individuales se determinan en forma matemática. Una limitación del último método es que sólo los isótopos de vida media moderadamente larga pueden identificarse en forma positiva. El uso del análisis de activación para el análisis cuantitativo normalmente requiere de una comparación con un estándar conocido para determinar la fuerza del haz de neutrones y minimizar los errores en el conteo, en el tratamiento químico y en consideraciones geométricas.

**Ejemplo 1** Calcule la actividad producida en una muestra de una aleación de hierro que contiene pequeñas cantidades de cromo bajo las siguientes condiciones: Una muestra de 5.00 mg que contiene $2.00 \times 10^{-2}$% de Cr se irradia por 60.0 h bajo un flujo de $2.00 \times 10^{11}$ neutrones $cm^{-2}\ s^{-1}$. La vida media del cromo-51 es de 27.8 días y la sección transversal para la absorción térmica de neutrones es de 17.0 barns para el $Cr^{50}$. (1 barn = $10^{-24}$ $cm^2$ y es la unidad para expresar el área de la sección transversal de los núcleos del blanco.)

*Solución*

$$A = \lambda N^*$$

Utilizando las expresiones dadas previamente para $\lambda$, $N^*$ y $R$ se obtiene la siguiente expresión por sustitución:

$$A = N\Phi\sigma(1 - e^{-0.693t/t_{1/2}})$$

$$A = \frac{(5.00 \times 10^{-3})(2.00 \times 10^{-4})(6.023 \times 10^{23})}{(52.0)} \times \frac{(17.0 \times 10^{-24})(1 - e^{-0.693[60/(27.8)(24)]})}{1}$$

$$A = 2.28 \times 10^3 \text{ dps} \qquad \textit{Resp.}$$

## PROBLEMAS

***26-24.** Una muestra de 1.40-g roca que contiene 1.24% de Al se coloca en una botella y se irradia con neutrones térmicos con un flujo de $1.00 \times 10^8$ neutrones $cm^{-2}\ s^{-1}$. El aluminio se convierte en $Al^{28}$ que tiene una vida media de 2.27 min. Después de 30.0 min de irradiación, ¿qué porcentaje del aluminio es $Al^{28}$? (Suponga que inicialmente todo el aluminio era $Al^{27}$. La sección transversal para neutrones térmicos por $Al^{27}$ es 0.21 barns.)

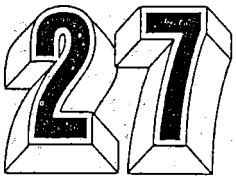
***26-25.** Los siguientens datos se obtuvieron como curva de descomposición para un compuesto desconocido. Despreciando los componentes de vida muy corta, determine la vida media de cada uno de los componentes de vida más larga. Los pares de valores dados muestran en cada caso la actividad en cps correspondiente al tiempo en min. 0 min—1,459 cps; 10 min—376 cps; 20 min—217 cps; 30 min—133 cps; 40 min—90 cps; 50 min—59 cps; 60 min—39 cps; 70 min—35 cps; 80 min—31 cps; 90 min—27 cps; 100 min—24 cps; 110 min—21 cps; 120 min—19 cps. (*Sugerencia:* Grafique en papel logarítmico la actividad contra el tiempo.)

***26-26.** La determinación de la concentración del zirconio en un acero altamente aleado a base de níquel por análisis de activación con neutrones lo describieron Gruverman y Henninger [*Anal. Chem.*, **34**, 1680 (1962)]. Se produjo $Zr^{95}$ (vida media = 65 días) usando un haz de neutrones con un flujo de $8.00 \times 10^{12}$ neutrones $cm^{-2}s^{-1}$. La sección transversal para la absorción de neutrones térmicos por el $Zr^{94}$ es de 0.08 barns y su abundancia isotópica es de 17.4%. Si una muestra de 1.00 g de acero se activó por 25 horas, calcule el porcentaje en peso del zirconio en el acero, si la actividad de la muestra después de 30 días, una vez que la actividad se ha completado, fue de 19 cpm sobre el fondo (suponga que el contador es 100% eficiente para los rayos $\gamma$ producidos por el $Zr^{95}$.)

***26-27.** Una muestra biológica de 0.55 g contiene 6.20% de $P^{31}$, se irradia con neutrones térmicos a razón de $6.0 \times 10^{10}$ neutrones $cm^{-2}\ s^{-1}$ por un periodo de 20 h. La sección transversal para la reacción $(n, \gamma)$ es de 0.23 barns y el $P^{32}$ producido tiene una vida media de 14.2 días. (*a*) Calcule la actividad específica del fósforo en la muestra después que la irradiación se ha completado. (*b*) ¿Cuál sería la actividad específica una semana después?

*26-28. Una muestra radiactiva dio los siguientes datos de actividad, en los cuales, los pares de valores dados muestran en cada caso, la actividad en cpm correspondiente al tiempo en horas: 0 hr—12,000 cpm; 0.5 hr—7,000 cpm; 1.0 hr—4,000 cpm; 1.5 hr—2,400 cpm; 2.0 hr—1,450 cpm; 2.5 hr—910 cpm; 3.0 hr—570 cpm; 3.5 hr—285 cpm; 4.0 hr—185 cpm; 4.5 hr—137 cpm; 5.0 hr—102 cpm. Calcule las constantes de descomposición para los diferentes radioisótopos identificados por los datos.

*26-29. Existen dos isótopos estables del galio, el $Ga^{69}$ y el $Ga^{71}$ (abundancia natural = 39.6%). Ambos pueden soportar la absorción de neutrones térmicos, produciendo $Ga^{70}$ y $Ga^{72}$, los cuales tienen vidas medias de 21 min y 14.1 h, respectivamente y secciones transversales de 1.9 y 5.0 barns, también respectivamente. Calcule el peso mínimo de galio que puede detectarse en una muestra desconocida, suponiendo que el flujo de neutrones disponible es de $4.0 \times 10^{11}$ $cm^{-2}$ $s^{-1}$, que la irradiación tiene lugar durante 6.0 h y que es posible distinguir entre las partículas $\beta$ desprendidas por los dos isótopos radiactivos. La actividad de la muestra no puede medirse sino hasta 6.0 h después de la terminación de la irradiación, debido a la necesidad de separaciones previas. Suponga que el detector tiene una eficiencia del 50% y que la velocidad mínima significante de conteo es de 10 cpm arriba del fondo.



# Métodos Térmicos

## 27-1 Termogravimetria. Análisis termogravimétricos (ATG)

El principio para medir la pérdida o ganancia en peso mediante los cambios de temperatura es bastante antiguo y con la introducción de instrumentos mejorados, la técnica de la termogravimetría ha tenido aplicaciones más amplias. Una pequeña cantidad de muestra se somete a un cambio de temperatura (ya sea por cambios "escalonados" en la temperatura o aumentos en forma lineal) y los cambios en peso se van registrando automáticamente. De esto resulta un termograma en el cual, el peso, o el cambio de peso, se registra contra la temperatura (véase la Fig. 29). Para la aplicación cuantitativa del método es más común cambiar la temperatura en una cantidad fija y medir el cambio de peso después que se ha logrado el nuevo peso constante. Entonces, el cambio en peso puede relacionarse cuantitativamente con la reacción química que está desarrollándose. Asimismo, es posible analizar en forma cuantitativa la cantidad de una especie particular presente en una mezcla, si esa especie es la única que está teniendo una reacción termoquímica cuya estequiometría se conoce. En todas las aplicaciones de la termogravimetría, las condiciones bajo las cuales se hacen las mediciones son de suma importancia. La composición de la atmósfera ambiente, el tipo y diseño del horno y de la cámara para la muestra y que la muestra esté expuesta a la atmósfera, son consideraciones muy importantes.

## 27-2 Análisis térmicos diferenciales (ATD)

Esta técnica complementa fuertemente la gravimetría térmica, proporcionando información acerca de los cambios en que no interviene el peso, por ejemplo, transiciones de fase y transiciones cristalinas. En esta técnica se coloca una muestra en un tubo pequeño o algún otro recipiente, el cual se localiza en una placa. En esta placa se localiza también un tubo o recipiente idéntico, lleno de un material

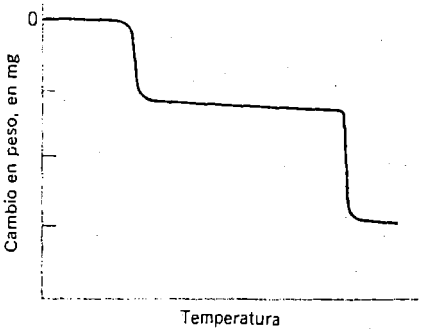



**Fig. 29 Termograma (curva de análisis termogravimétrico), de un compuesto que muestra dos descomposiciones térmicas.**

inerte de referencia o aire. La placa se coloca en un horno que puede programarse para proporcionar temperatura en incrementos lineales. La diferencia entre las salidas de dos termopares, uno colocado en la muestra y el otro en la referencia, se amplifica y se registra en función de la temperatura. Si ocurre algún cambio de tipo endotérmico, el calor que se está aplicando a la muestra será consumido y aparecerá una diferencia en la temperatura. Tan pronto como el cambio ha ocurrido, la temperatura de la muestra aumentará rápidamente hasta que de nuevo iguala la temperatura de referencia. En la figura 30, un termograma diferencial típico muestra tanto los picos endotérmicos como los exotérmicos.

Para el análisis, es más fácil usar el termograma diferencial; sin embargo, la altura del pico puede usarse como una medida de la cantidad de material que ha reaccionado. Debe hacerse hincapié, como en la termogravimetría, en que las condiciones en que se hacen las mediciones del ATD deben controlarse y reproducirse muy cuidadosamente. Con alguna de la nueva instrumentación se han podido obtener datos simultáneos de la misma muestra tanto por ATG como por ATD. Esto tiene la ventaja característica de que las condiciones de operación son idénticas.

## 27-3 Titulaciones termométricas

Esta técnica difiere completamente de las anteriores en que la cantidad medida es el calor de una reacción que se desarrolla normalmente en la fase líquida, aunque a veces en la fase gaseosa. Las titulaciones tienen lugar en un recipiente de Dewar o termoestabilizado, equipado con un agitador y un termopar sensor. La temperatura del titulante también está controlada. Si en la reacción existe un cambio de calor, se detecta con el termopar y se registra. Con más frecuencia, el titulante se agrega a velocidad constante por medio de una jeringa impulsada por motor. Los dos tipos generales de gráficas que se obtienen se muestran en la figura 31. Midiendo el tiempo del primer quiebre de la curva al segundo y conociendo la velocidad de suministro del titulante, puede calcularse fácilmente el volumen del titulante que se requiere para alcanzar el punto final.

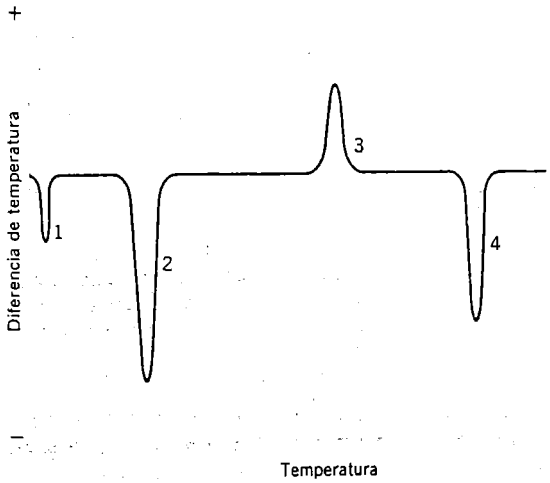



**Fig. 30 Termograma diferencial para el mismo compuesto mostrado en la figura 29. Nótese que hay dos transiciones adicionales en que no intervienen cambios en peso. 1, 2 y 4—endotérmico; 3—exotérmico.**

En las titulaciones termométricas, los cambios de calor generalmente son pequeños; por tanto, es difícil titular soluciones muy diluidas. También a veces es necesario tomar en consideración los efectos del calor debidos al mezclado y a la dilución.

La sensibilidad de la técnica actualmente se refuerza mediante solventes orgánicos, por sus bajos calores específicos. Para muchos compuestos, las titulaciones termométricas constituyen uno de los pocos métodos para analizar soluciones concentradas. El rango de sistemas que pueden analizarse por medio de las titulaciones termométricas incluye: las titulaciones ácido-base en medios acuosos y no acuosos, las reacciones por precipitación y las reacciones por formación de complejos.

## PROBLEMAS

*27-1. Petrocelli y sus colaboradores [*Anal. Chem.*, 36, 2509 (1964)] han elaborado un método termogravimétrico para determinar el ozónuro de potasio, basado en la siguiente reacción:

$$KO_3(s) \longrightarrow KO_2(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$$

Si una mezcla que pesa 0.2546 g se calentó a 70 °C durante 1 h y el peso final fue de 0.2123 g, ¿cuál fue el porcentaje de ozónuro de potasio en la muestra? (Puede suponerse que todas las otras especies en la muestra, en especial el superóxido de potasio, son estables a esta temperatura.)

*27-2. Everson [*Anal. Chem.*, **36**, 854 (1964)] ha descrito un método de titulación termométrica para determinar el butillitio en hidrocarburos solventes. En el método descrito, el butillitio se titula con una solución de hidrocarburo estándar de *n*-butanol 1.20 *M*, produciéndose butóxido de litio. Se ponen 40.0 ml de tolueno como solvente en el recipiente de titulación y a éstos se agregan 10.0 ml de la muestra. Se energiza el mecanismo de la gráfica al tiempo $t = 0$ y se obtiene una línea horizontal. Al tiempo $t = 1$ min se inicia la entrega del titulante mediante la jeringa de impulsión motriz. Un incremento en la temperatura tiene lugar hasta que se alcanza un punto de inflexión a los 1.8 min, después de lo cual la temperatura decrece lentamente. La velocidad de entrega de la jeringa de impulsión motriz es de 0.240 ml/min. Calcule la concentración del butillitio en la muestra.

*27-3. Habiendo un aparato disponible para titulaciones termométricas, se decidió utilizarlo para determinar cobre(II), mediante un método descrito por Billingham y Reed [*Anal. Chem.*, **36**, 1148 (1964)]. En el recipiente para la reacción había 100 ml de solución con exceso de yoduro de potasio; el titulante fue tiosulfato de sodio 1.03 *M*. A la solución en el recipiente se le agregaron 10.0 ml de la muestra, titulando el yodo producido en 0.840 min usando una jeringa automática que entrega 0.280 ml/min. Calcule la concentración de Cu(II) en la muestra desconocida.

*27-4. Keily y Hume [*Anal. Chem.*, **36**, 543 (1964)] describieron un método para la titulación termométrica de ácidos muy débiles. El solvente utilizado en todos los casos fue el ácido acético glacial anhidro preparado especialmente; el titulante fue ácido perclórico en ácido acético glacial. Al recipiente de titulación se le agregaron 50.0 ml de solvente y 10.0 ml de una solución de ácido acético que contenía 85.4 mg de difenilamina. Con el procedimiento estándar, esta solución se tituló con ácido perclórico 0.500 *M*, para lo cual se requirieron 0.995 ml del titulante. Calcule el porcentaje de pureza de la difenilamina.

*27-5. En la manufactura de ciertos polímeros, el componente orgánico se mezcla con un "relleno" de material inerte. Light y sus colaboradores [*Anal. Chem.*, **37**, 79 (1965)] describieron un método termogravimétrico para el análisis del teflón con relleno de sílice. El método se basa en el hecho de que el teflón se vaporiza a 600 °C, mientras que el sílice no. Para asegurar la eliminación de los productos de la descomposición, se pasa una corriente de helio sobre el crisol. Utilizando una muestra de 97.5 mg, se encontró

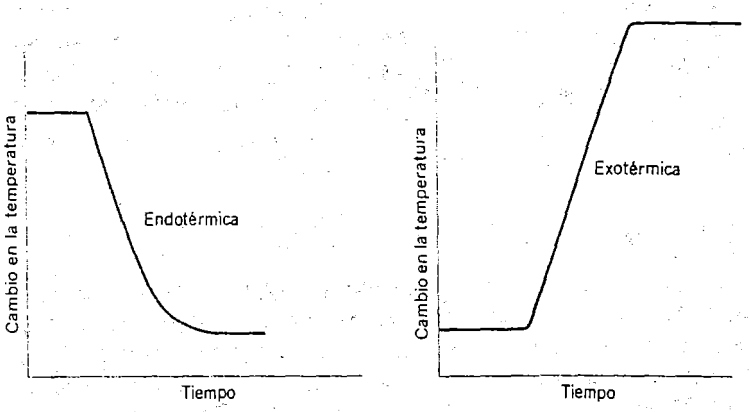
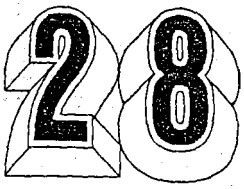



Fig. 31 Curvas de titulación termométrica.

que la pérdida en peso fue de 63.2 mg. Con otra muestra que pesaba 109 mg, la pérdida en peso fue de 71.6 mg. (*a*) ¿Cuál es el porcentaje en peso de sílice en cada muestra? (*b*) Haga un esquema del tipo de termograma esperado.

*27-6. Para estimar el nitrógeno en zeolitas sintéticas, especialmente la Y-faujasita de amonio, Venuto y sus colaboradores han aplicado el análisis térmico diferencial (*Anal. Chem.*, 38, 1267 (1966)]. Los termogramas diferenciales se corrieron dentro de una atmósfera de oxígeno y una exoterma en la región de los 400 °C fue indicativa de la pérdida de los grupos amonio-zeolíticos. Utilizando instrumentos y procedimientos estándares, se demostró que para el rango de 0 a 4% en peso de nitrógeno había un incremento lineal en la altura de la exoterma de 0 a 88 mm. Si una muestra desconocida mostró una exoterma a aproximadamente 400 °C con una altura de 27 mm, ¿cuál fue el porcentaje en peso del nitrógeno en la muestra de zeolita?

*27-7. Las reacciones por precipitación y con formación de complejos han servido de base para muchas titulaciones termométricas. Everson y Ramírez [*Anal. Chem.*, 37, 812 (1965)] describieron un método para el dietilzinc, utilizando el complejo 1:1 con *o*-fenantrolina (FEN). A 50.0 ml de tolueno seco y purificado especialmente, se le agregaron 1.98 g de muestra que contiene una cantidad desconocida de dietilzinc. Cuando se tituló con una solución de FEN, requirió 1.27 ml. Cuando el titulante FEN había sido previamente estandarizado en condiciones idénticas, se requirieron 1.67 ml de FEN para titular 2.00 ml de una solución estándar que contiene 77.0 mg de dietilzinc por ml. Calcule la concentración de dietilzinc en la incógnita, en milimoles por g de la muestra.



# Métodos Cinéticos

(Véanse las secciones 5-1 a 5-7, para la introducción de parte de la teoría aplicable al análisis cinético.)

## 28-1 Principios

Se ha desarrollado una gran variedad de métodos cinéticos de análisis y muchos son de uso común. Para determinar un solo componente, los métodos cinéticos pueden ser rápidos y simples. Si se supone que el reactivo A y el reactivo R sufren una reacción para dar el producto P y si la reacción es de seudoprimer orden cuando hay un gran exceso de reactivo, la velocidad de reacción inicial será directamente proporcional a la concentración del reactivo A. Con frecuencia se utilizan reacciones con enzimas, por su velocidad y sus particularidades. Preparando una curva de calibración de la velocidad inicial contra la concentración del reactivo A, todo medido en condiciones cuidadosamente controladas, puede analizarse la solución desconocida que contiene el reactivo.

La velocidad de la reacción, con respecto al tiempo puede expresarse en la forma

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_0 - C}\right) = kt$$

en donde $C_0$ = concentración inicial de A, en moles/litro
$C$ = número de moles/litro de A, que han reaccionado después del tiempo $t$
$k$ = constante de la velocidad de primer orden o de seudoprimer orden

En estos métodos puede medirse tanto la desaparición del reactivo A como la aparición del producto P, para obtener la velocidad inicial. Sin embargo, es esencial conocer la estequiometría de la reacción y que el método escogido para la medición sea lo suficientemente

rápido para proporcionar la velocidad inicial de la reacción en forma segura. La introducción de equipo electrónico para medir la pendiente de una curva de velocidad o para medir el tiempo que se requiere para consumir una cantidad predeterminada de reactivo ha incrementado también la rapidez con la cual pueden efectuarse los análisis de rutina.

Si hay dos reactivos (A y B) que sufren la misma reacción con un reactivo particular R, resulta sencillo analizar la mezcla cinéticamente si un componente reacciona con una velocidad mucho mayor que el otro.

$$\begin{aligned} A + R &\xrightarrow{k_a} P' \\ B + R &\xrightarrow{k_b} P'' \end{aligned} \qquad k_a \gg k_b$$

Si se supone que la relación de las constantes de velocidad es de 500, que las concentraciones de los reactivos son iguales y que hay un exceso de reactivo, entonces la reacción más lenta puede despreciarse. Si las condiciones con respecto a las concentraciones del reactivo y a la temperatura se establecen debidamente, puede analizarse con frecuencia tanto el componente de reacción rápida como el de reacción lenta, sin interferencia significativa de las otras especies reaccionantes.

En muchos casos, aunque la diferencia en las velocidades de reacción no es muy grande, es significativa. En esta situación, se han utilizado una variedad de aproximaciones para la determinación simultánea de los dos reactivos. No es posible estudiarlos todos aquí; sin embargo, el ejemplo siguiente puede considerarse como una introducción a una de las aproximaciones.

**Ejemplo 1** El esquema de reacción para los compuestos A y B con el reactivo R es el siguiente:

$$\begin{aligned} A + R &\xrightarrow{k_a} P' + HCl \\ B + R &\xrightarrow{k_b} P'' + HCl \end{aligned}$$

La concentración de cloruro del sistema se mide como una función del tiempo. Con los datos, se traza una gráfica cinética diferencial. Esta gráfica muestra la relación entre ln $(C_0 - C)$ y el tiempo, en donde $C$ es el número de moles por litro de ambos reactivos, los cuales han reaccionado en el tiempo $t$ y $C_0$ es la concentración total de A y B en moles por litro o el número de moles por litro que reaccionaron hasta la terminación de la reacción.

10.0 ml de una solución desconocida que contiene A y B más solvente, reaccionaron con un exceso de R, con lo cual se obtuvieron los siguientes datos: 0 seg—0.000 $M$; 20 seg—0.347 $M$; 50 seg—0.519 $M$; 100 seg—0.577 $M$; 150 seg—0.613 $M$; 200 seg—0.644 $M$; 250 seg—0.670 $M$; complemento—0.800 $M$.

Calcule lo siguiente: (*a*) la constante de velocidad $k_b$, (*b*) la concentración de B en la muestra desconocida, (*c*) la relación de A:B en la muestra desconocida y (*d*) el tiempo necesario para lograr el 90% de la reacción de B.

*Solución*

(*a*) Registre los datos $\ln(C_0 - C)$ contra $t$. Calcule la pendiente de la porción recta de la curva después del quiebre; la pendiente $= -k_b = 0.216\ \text{min}^{-1}$ *Resp.*

(*b*) La concentración inicial $[B_0]$ se determina extrapolando la porción recta de la curva hacia atrás, hasta el tiempo igual a cero; el valor numérico de la intersección es, entonces, igual a $\ln [B_0]$.

$[B_0] = 0.316\ M$ *Resp.*

(*c*) La concentración total de A y B puede calcularse a partir de la concentración total de cloruro al final de la reacción:

$[A] + [B] = 0.800\ M \qquad [B] = 0.316\ M$

Por tanto,

$[A] = 0.484\ M$

y la relación

$[A]:[B] = 1.53.$ *Resp.*

(*d*) Si $[B_0 = 0.316\ M$, el 90% de la reacción lo constituirá la de $0.284\ M$. Utilizando la expresión dada anteriormente,

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_0 - C}\right) = k_b t$$

Sustituyendo,

$$2.303 \log \frac{0.316}{0.316 - 0.284} = 0.216t$$

$t = 10.6$ min *Resp.*

## PROBLEMAS

***28-1** Una solución $1.00 \times 10^{-12}\ M$ de A reacciona con un exceso de R para producir P; la constante de velocidad de primer orden para la reacción es de $0.600\ \text{s}^{-1}$. Calcule el tiempo que se requiere para alcanzar (*a*) 10.0, (*b*) 50.0 y (*c*) 99.0% de la reacción.

***28-2.** Si la concentración del reactivo limitante en una reacción de primer orden, se reduce a la cuarta parte en 25.0 s, ¿cuál es la constante de la velocidad de primer orden de la reacción?

***28-3.** Calcule la relación de las constantes de velocidad necesaria para asegurar que el 99.0% de una especie reaccionante más rápida ha reaccionado antes que el 1.0% de una especie reaccionante más lenta.

***28-4.** Blaedel y sus colaboradores [*Anal. Chem.*, 34, 388 (1962); 36, 343 (1964)] describieron un método para detectar la glucosa, utilizando la enzima glucosa oxidasa.

En presencia de oxígeno y agua, la enzima cataliza la producción de ácido glucónico y peróxido de hidrógeno de la glucosa, el reactivo limitante. El peróxido de hidrógeno oxida el ferrocianuro de potasio en ferricianuro de potasio, el cual se analiza mediante una variedad de métodos. En vez de medir el cambio del tiempo cero al tiempo preestablecido, arreglaron su instalación experimental de tal manera que la solución de muestra y la solución reactiva se mezclaron al principio de una línea de reacción. Al principio de la línea había un detector y más tarde, en la misma línea, había otro detector. La diferencia de señales entre los dos detectores se registraba. Si hay glucosa presente, reaccionará a medida que se desplaza a través de la línea y la diferencia de señal, da una indicación de la cantidad de glucosa medida. Una solución estándar de glucosa de 100 p.p.m. se preparó y se analizó; una solución desconocida, después de una concentración de cinco veces, se analizó por el mismo procedimiento y produjo una diferencia de señal de 18.0 divisiones. Suponiendo que el registrador se ajustó para dar una lectura de 100 divisiones para la solución estándar de glucosa, ¿cuál fue la concentración de glucosa en la solución desconocida?

*28-5. Malmstadt y Pardue [*Anal. Chem.*, 33, 1040 (1961)] atacaron el problema de la detección de la glucosa de una manera un poco diferente a la del problema 28-4. El peróxido de hidrógeno producido en la reacción de la glucosa con el oxígeno y el agua y catalizado por la glucosa oxidasa se hizo reaccionar con yoduro en presencia de un catalizador de molibdato, para producir yodo, el cual se medía potenciométricamente. En este sistema se medía el tiempo que se requería para producir cierta cantidad fija de producto. El recíproco de este tiempo de reacción debería ser proporcional a la concentración de glucosa en la muestra. Se diluyeron 0.200 ml de una muestra de sangre y se desproteinizaron y el volumen final fue de 10.0 ml. De esta solución, 1.00 ml se agregó a la celda que contenía 1.00 ml de una solución compuesta que contenía todo, menos la glucosa. El tiempo de reacción para la muestra desconocida de sangre fue de 18.5 s. A 1.00 ml de la muestra desconocida de sangre se le agregó un volumen igual de solución salina que contenía 40.0 p.p.m. de glucosa. 0.200 ml de esta solución resultante se trataron de la misma manera que la muestra desconocida de sangre, lo cual dio un tiempo de 16.0 s. Calcule la concentración de glucosa en la muestra desconocida de sangre.

*28-6. La cistina actúa como catalizador en la reducción del yodo por la azida. Pardue [*Anal. Chem.*, 36, 633 (1964)] describió un método cinético para el análisis de la cistina en el cual el cambio en la concentración del yodo se mide potenciométricamente. Comparando automáticamente la velocidad de cambio inicial de la señal potenciométrica con la producida por un integrador electrónico, se obtuvo una respuesta numéricamente equivalente a la concentración de la cistina, en p.p.m. Una muestra biológica de 5.00 g fue desnaturalizada, extractada, centrifugada y posteriormente tratada para producir una muestra de 10.0 ml, que contenía la cistina. A la celda de reacción, que contenía la azida, el yodo y el yoduro en 1.00 ml de solución, se agregó 1.00 ml de la solución de cistina. La lectura fue de 5.20. Calcule la concentración de la cistina de la muestra biológica, en (*a*) p.p.m. y (*b*) porcentaje en peso.

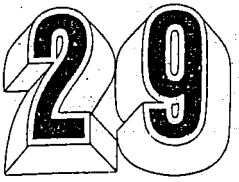
*28-7. El compuesto X reacciona con un exceso de reactivo Y para dar un producto soluble altamente coloreado. Se prepara una serie de soluciones estándares en éter, cada una de 100 ml, que contengan de 0 a 1.56 g de X; 10.0 ml de cada solución se hacen reaccionar con 50.0 ml de una solución reactiva que contenga un exceso de Y. La absorbancia de la solución resultante se mide 1.00 min después de mezclar, durante el periodo inicial de la reacción. Las absorbancias correspondientes aumentan linealmente

de 0.00 a 1.20. Se disuelven 0.500 g de un sólido que contiene X, en 50.0 ml de una solución acuosa y el compuesto X se extracta en 25.0 ml de éter. 10.0 ml de la solución de éter se analizan cinéticamente en la misma forma que los estándares; la absorbancia resultante es de 0.42. (*a*) Trace la curva de calibración, en absorbancia contra peso de X. (*b*) Calcule el porcentaje de X en la muestra de sólido.

*28-8. Parsons y sus colaboradores [*Anal, Chem.*, 27, 21 (1955)] describieron un método para el análisis del 1-naftol presente en el 2-naftol, a bajas concentraciones. El método se basa en la mayor velocidad de disociación del 1-naftol comparada con la del 2-naftol. En este método, los naftoles se disuelven en una solución alcalina, se agrega ácido para precipitar la mayor parte del 2-naftol y la solución remanente (básicamente 1-naftol con un poco de 2-naftol) se hace reaccionar con una sal de diazonio. A un tiempo preestablecido después de mezclar, se mide la absorbancia del colorante que se produce en la reacción y se mide y compara con una curva de calibración. Los siguientes valores se obtuvieron para los estándares y para una solución desconocida. Los pares de valores listados muestran en cada caso, la absorbancia correspondiente al porcentaje en peso del 1-naftol: 0.00%—0.06; 0.10%—0.13; 0.20%—0.21; 0.30%—0.27; 0.40%—0.35; 0.50%—0.41; 0.60%—0.48; solución desconocida —0.31. Calcule el porcentaje del 1-naftol presente en el 2-naftol.

*28-9. Las constantes de velocidad de hidrólisis de dos compuestos (A + B) son $3.30 \times 10^{-2}$ y 22.4/s, respectivamente, en una solución de 80% de etanol y 20% de agua. Para los siguientes cálculos, suponga concentraciones iguales (0.100 *M*) de las dos especies en la solución. (*a*) Calcule el tiempo requerido para que reaccione el 99% del compuesto de mayor velocidad de reacción. (*b*) En el tiempo determinado en la parte (*a*), ¿qué cantidad de las otras especies habrán reaccionado? (*c*) Haga una gráfica cinética diferencial para la hidrólisis de una mezcla de A y B mostrando las dos porciones de la curva. (*d*) Si usted quisiera analizar sólo B en una mezcla desconocida, ¿sería necesario obtener todos los datos requeridos para establecer la curva que se obtuvo en la parte (*c*)? (*e*) Describa el procedimiento que usaría para analizar sólo A.

*28-10. El análisis de mezclas de azúcares mediante el método cinético diferencial utilizando la diálisis ha sido descrito por Siggia, Hanna y Serencha [*Anal. Chem.*, 36, 638 (1964)]. La mezcla muestra de fructosa (1.45 g) y dextrosa se colocó en un tubo para diálisis con agua desionizada como solvente. (La fructosa se dializa más rápidamente que la dextrosa.) El tubo de diálisis se colocó en un vaso de agua desionizada. A intervalos de 5.00 min, se retiraron muestras de 2.00 ml, se secaron y el azúcar remanente se pesó. Se obtuvieron los datos siguientes. Los pares de valores muestran, en cada caso, el peso correspondiente al tiempo total: 10 min—0.27 mg; 20 min—0.47 mg; 30 min—0.59 mg; 40 min—0.66 mg; 50 min—0.69 mg; 100 min—0.87 mg; 150 min—1.01 mg; 200 min—1.10 mg. (*a*) Calcule el porcentaje inicial de dextrosa (el compuesto de más lenta difusión) presente en la muestra. (*b*) Calcule la constante de velocidad de la diálisis de la dextrosa en las condiciones usadas. (*c*) ¿Durante cuánto tiempo tendría que haberse corrido la diálisis, para que el 99.0% de la dextrosa se hubiese dializado? (*d*) Estime la constante de velocidad para la diálisis de la fructosa en este análisis.



# Métodos de Extracción

La extracción de un soluto, de una fase líquida a otra, se usa para separar muchas clases diferentes de compuestos, particularmente solutos polares, de solutos no polares y metales complejos de iones libres. El medio más frecuentemente usado es un embudo de separación, aunque también se emplean instrumentos más complicados, sobre todo para extracciones múltiples.

## 29-1 Ley de la distribución

Desde el punto de vista cuantitativo, el *coeficiente de distribución* (o coeficiente de partición) es el factor determinante. El coeficiente de distribución $K$, es una constante de equilibrio de un tipo especial y está relacionado con la concentración $C$, de las especies bajo investigación en las dos fases:

$$K = \frac{C'_x(\text{fase no acuosa})}{C''_x(\text{fase acuosa})}$$

En muchas aplicaciones se usa una fase orgánica no miscible con agua, en contacto con agua como la segunda fase. Bajo estas condiciones, la mayoría de los iones metálicos y de los compuestos orgánicos polares son más solubles en la fase acuosa y las especies no polares se encuentran principalmente en la fase orgánica. A menos que se especifique de otro modo, el coeficiente de distribución se da normalmente con la concentración de las especies en la fase acuosa, en el denominador. Para soluciones diluidas, se supone que los coeficientes de actividad son constantes.

Una pregunta práctica inmediata es que si es mejor realizar una extracción con una gran cantidad de solvente, por ejemplo, con 100 ml o dos extracciones con una menor cantidad de solvente, por ejemplo, 50 ml cada vez. El siguiente ejemplo indica que es mejor realizar la extracción en tantos pequeños lotes como sea prácticamente factible.

**Ejemplo 1** Entre el agua y el tetracloruro de carbono, el cloro tiene un coeficiente de distribución de 10. Si se disuelven 0.30 g de cloro en 100 ml de agua, calcule el porcentaje del cloro extraído (*a*) por una extracción con 100 ml de tetracloruro de carbono y (*b*) por dos extracciones con 50 ml cada una, de tetracloruro de carbono.

*Solución*

(*a*) Moles de cloro presentes $= \dfrac{0.30}{71} = 4.22 \times 10^{-3}$

Sea $a$ = moles extraídos

$$10 = \frac{\dfrac{a}{100}}{\dfrac{(4.22 \times 10^{-3}) - a}{100}}$$

$a = 3.84 \times 10^{-3}$ moles $Cl_2$

Porcentaje de cloro extraído $(Cl_2) = \dfrac{3.84 \times 10^{-3}}{4.22 \times 10^{-3}} \times 100 = 91.0\%$ *Resp.*

(*b*) Sea $a$ = moles extraídos en la primera extracción de 50.0 ml.
Sea $b$ = moles extraídos en la segunda extracción de 50.0 ml.

$$10 = \frac{\dfrac{a}{50}}{\dfrac{(4.22 \times 10^{-3}) - a}{100}}$$

$a = 3.52 \times 10^{-3}$ moles $Cl_2$

Después de la primera extracción, quedan en la fase acuosa $0.70 \times 10^{-3}$ moles de cloro. Para la segunda extracción,

$$10 = \frac{\dfrac{b}{50}}{\dfrac{(0.70 \times 10^{-3}) - b}{100}}$$

$b = 0.58 \times 10^{-3}$ moles $Cl_2$

Total de moles extraídos $= 4.10 \times 10^{-3}$

Porcentaje de $Cl_2$ extraído $= \dfrac{4.10 \times 10^{-3}}{4.22 \times 10^{-3}} \times 100 = 97.2\%$ *Resp.*

En general, puede demostrarse que después de un equilibrio,

$$W_0 = C_x V_x + C_y V_y \qquad (1)$$

en donde $W_0$ = peso inicial de material presente
$C_x$ = concentración de material en la fase $x$
$C_y$ = concentración de material en la fase $y$
$V_x$ y $V_y$ = volúmenes de las fases $x$ y $y$, respectivamente

La ecuación (1) puede arreglarse así:

$$W_0 = (KV_x + V_y)C_y \tag{2}$$

usando el coeficiente de distribución ($K$), en donde

$$K = \frac{C_x}{C_y} \tag{3}$$

La cantidad de material remanente después de la primera extracción es

$$W_1 = C_y V_y$$

en donde $W_1$ es el número de gramos remanentes en la fase $y$. Procediendo de manera similar, puede demostrarse que

$$W_2 = W_1\left(\frac{V_y}{KV_x + V_y}\right)$$

en donde $W_2$ es el número de gramos de material remanente en la fase $y$, después de dos extracciones. Esto puede ampliarse más para tener una expresión general

$$W_n = W_0\left(\frac{V_y}{KV_x + V_y}\right)^n$$

en donde $W_n$ es el número de gramos remanentes en la fase $y$, después de $n$ extracciones.

Para lograr separar por medio de una extracción, es necesario que las dos especies que van a ser separadas tengan coeficientes de distribución apreciablemente diferentes. La relación de los dos coeficientes de distribución se usa para definir el factor de separación $\alpha$, que es igual a $K_A/K_B$. Además del factor de separación, la relación volumétrica (el volumen de la fase orgánica al volumen de la fase acuosa) frecuentemente tiene un efecto muy importante en la facilidad para separar dos especies.

## PROBLEMAS

*29-1. Si el factor de separación para dos compuestos A y B entre agua y éter es de 2.00, calcule cuántas extracciones se requerirían para lograr una relación de concentración de 10.0 para B:A en la fase acuosa remanente. (Suponga volúmenes iguales para la extracción, es decir, $V_x = V_y$ y que inicialmente estaban presentes cantidades iguales de A y de B.)

29-2. En análisis sobre extracción, se presenta con frecuencia el hecho de que no es necesario realizar más de cinco extracciones sucesivas. Mediante un coeficiente de distribución de tres y un total de 100 ml de cada fase, demuestre por qué este hecho es válido.

*29-3. El compuesto X tiene un coeficiente de distribución de 2.7 entre el agua y el benceno. Si una muestra acuosa de 50.0 ml contiene 4.5 mg de X, calcule (*a*) cuántos ml de benceno se necesitarían, en una extracción simple, para eliminar el 99.0% del compuesto X y (*b*) cuántas extracciones de 50.0 ml de benceno se necesitarían para extraer el 99.0% del compuesto X.

29-4. El coeficiente de distribución para el ácido fumárico entre el agua y el éter, es de 1.11. Elabore una gráfica que muestre en el eje vertical el porcentaje del ácido fumárico extraído contra el número de la extracción. Use relaciones volumétricas ($V_{org}$ : $V_{ac}$) de 0.33, 1.00, 3.00 y 10.00 e incluya extracciones suficientes para remover el 99.9% del ácido fumárico.

*29-5. Utilizando los datos obtenidos en el problema anterior y suponiendo una muestra acuosa de 100 ml, que contiene 1.50 g de ácido fumárico, ¿cuántas extracciones con 100 ml de éter se requieren para eliminar todo el ácido fumárico, excepto 0.01 g?

*29-6. Si después de una extracción, el 90.0% del compuesto A se encuentra en la fase orgánica y sólo el 5.00% del compuesto B está en la fase orgánica, calcule el factor de separación, suponiendo que (*a*) la relación volumétrica fue de 1.0 y (*b*) de 0.5.

*29-7. Dada una solución acuosa que contiene los compuestos A y B, en una extracción con un solvente orgánico, el coeficiente de distribución para el compuesto A es de 10.0, mientras que el del compuesto B es de 0.1 y en cada caso, la relación volumétrica de extracción es de 1.0. (*a*) Calcule el porcentaje de A y el de B extraídos en la fase orgánica, por una extracción simple. (*b*) ¿A qué porcentaje se incrementará el producto total del compuesto A en una segunda extracción y cuál será ahora el porcentaje de la cantidad total del compuesto B extraído? (*c*) Con base en una relación (% total de A contra % total de B en el extracto), ¿se ha mejorado la pureza de A en el extracto, con la segunda extracción? (*d*) Si el extracto orgánico de la primera extracción se hubiese reequilibrado con agua, ¿qué porcentaje de compuesto A y qué porcentaje de compuesto B habrían quedado en la fase orgánica? (*e*) Con base en una relación como en la parte (*c*) ¿Se ha mejorado la pureza del compuesto A en el extracto, mediante el reequilibrio con agua?

*29-8. Los compuestos X y Y tienen coeficientes de distribución de 5.00 y 0.50, respectivamente. (*a*) ¿Qué relación volumétrica debe usarse para asegurar que se elimine el 99.0% del compuesto X en una sola extracción? (*b*) ¿Qué porcentaje del compuesto Y sería extraído bajo estas circunstancias? (Suponga que inicialmente había presentes cantidades iguales de X y de Y.)

*29-9. Cuando una solución de cloruro férrico en HCl se equilibra con el doble de su volumen con éter saturado en HCl, se extrae el 99.0% del cloruro férrico. Determine el coeficiente de distribución para el cloruro férrico entre una solución de HCl y éter saturado con HCl.

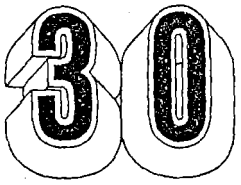
*29-10. El complejo M tiene un coeficiente de distribución de 48.0 entre el agua y el tetracloruro de carbono, mientras que el del complejo N es de 1.0 (*a*) En una solución acuosa equimolar en ambos complejos, ¿qué relación volumétrica debe usarse para asegurar el 99.0% de extracción del complejo M? (*b*) Bajo estas condiciones, ¿qué porcentaje del complejo N se extraerá también? (*c*) ¿Mejorará la "pureza" del complejo M extraído si se disminuye la relación volumétrica?

*29-11. El acetilacetonato es un agente quelato para muchos iones metálicos. 50.0 ml de una solución acuosa $5.00 \times 10^{-3}$ *M* de $M^{++}$ se equilibran con 20.0 ml de éter que contiene un exceso de acetilacetonato. La reacción puede abreviarse así: $M^{++} + 2AAc^- \rightleftharpoons M(AAc)_2$. Si el 94.0% del metal se extrae en la fase del éter, calcule $K'$, donde

$$K' = \frac{[M(AAc)_2]}{[M^{++}]}.$$

*29-12. Suponga el siguiente par de sistemas: Sistema I: un factor de separación de 1.5 para los compuestos A y B; Sistema II: un factor de separación de 9.0 para los compuestos W y X. Los coeficientes de distribución para B y para X son 1.00 y 0.500, respectivamente. Calcule la relación volumétrica que sería necesaria para producir una separación caracterizada por (*a*) la extracción del 99.0% de A y (*b*) la extracción del 99.0% de W. Para extracciones con una extracción volumétrica de 1.0, calcule la pureza de cada extracto en función de la relación de (*c*) el porcentaje del extracto de A al porcentaje del extracto de B y (*d*) el porcentaje del extracto de W al porcentaje del extracto de X. Compare los dos sistemas.

*29-13. El análisis del oro por extracción y espectrofotometría ha sido descrito por Holbrook y Rein (*Anal. Chem.*, **36**, 2451 (1964)]. Una muestra de 0.500 g se trató para disolver el oro. El volumen final de la solución fue de 500 ml. También se prepararon soluciones estándares de oro conteniendo 100 $\mu$g de oro por cada 5.00 ml. A 25.0 ml de una solución que contenía ion bromuro y ácido fosfórico se agregaron 5.00 ml de la solución de oro y 5.00 ml de un óxido de trioctil-fosfina en solución de cloroformo. Se formó el complejo óxido bromoaurato-trioctil-fosfina y se extrajo en la capa de cloroformo. La absorbancia del complejo a 395 m$\mu$ en la capa de cloroformo da una medida del oro presente. En este caso, las absorbancias para la referencia y la solución desconocida fueron 0.380 y 0.740, respectivamente. Calcule el porcentaje en peso de oro presente en la muestra.



# Métodos Cromatográficos

La base común para todas las técnicas cromatográficas es la migración diferencial de un soluto, debida a una fase estacionaria que propicia una atracción, con la de una fase en movimiento. Aunque existe esta base común, hay muchas diferencias entre los diversos métodos cromatográficos. En este capítulo se trata primero la cromatografía de columna por medio de la adsorción y se incluye un estudio más detallado sobre migración diferencial. Después se analizan otros métodos cromatográficos y algunas aplicaciones representativas.

## 30-1 Cromatografía de columna (adsorción)

Si una columna se empaca con un adsorbente como la sílice gelatinosa en éter de petróleo, resulta un sistema de dos fases: la fase estacionaria (el adsorbente) y la fase líquida (el solvente). Si se abre una válvula en el fondo de la columna, la fase líquida se convierte en la fase en movimiento. La introducción de una mezcla de solutos disuelta en éter de petróleo o alguna otra fase en movimiento (o *eluente*) constituye el primer paso de la separación. Recordando que la fase líquida se está moviendo continuamente a baja velocidad a través del adsorbente, cada molécula "escoge" entre la fase en movimiento y la fase estacionaria de acuerdo con sus propiedades de adsorción y de solución. Los métodos cromatográficos dependen sólo de muy pequeñas diferencias en propiedades de adsorción o de solución; por esta razón pueden separarse moléculas que apenas difieren ligeramente entre sí. Las especies que con más facilidad se adsorben (en este ejemplo, el soluto más polar) requieren mayor proporción del tiempo de adsorción al sílice gelatinoso que el que necesita el soluto menos polar. Por tanto, el soluto menos polar emplea más tiempo en la fase en movimiento y se transporta hacia abajo de la columna por la fase en movimiento con una velocidad mayor que el soluto más polar. A este proceso de migración diferencial se le denomina *desarrollo del cromatograma*. Si hay suficiente diferencia en las propiedades de adsor-

ción y de solución de los diferentes solutos, aparecerán en la columna bandas completamente separadas, cada una de las cuales es un soluto diferente. En la figura 32 se ilustra este proceso.

La elección del adsorbente, del eluente (fase en movimiento, solvente) y la longitud de la columna, son las tres variables principales para determinar si se obtiene un cromatograma satisfactorio. Para que un análisis sea práctico, las propiedades del eluente y la longitud de la columna deben estar debidamente balanceados. En muchos casos es necesario incrementar la polaridad de la fase en movimiento gradualmente para eluir todos los solutos de la columna en un tiempo razonable.

## 30.2 Cromatografía de columna (partición)

En ciertos casos se usa otro tipo de cromatografía de columna, a saber, la *cromatografía de partición*. En lugar del adsorbente, se utiliza una fase inerte recubierta con una fase líquida estacionaria. Las moléculas del soluto deben partirse entre la fase líquida en movimiento y la fase líquida estacionaria. Con la excepción de este cambio, los resultados que se obtienen son casi idénticos a los que se encuentran mediante la cromatografía por columna de adsorción.

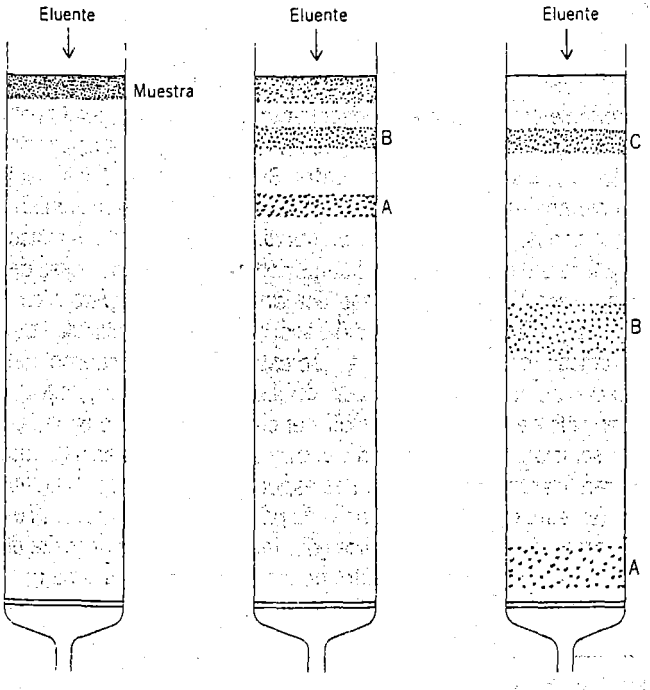



Fig. 32 Columnas cromatográficas durante diversas etapas de desarrollo.

Aunque el tamaño de la banda y la intensidad de su color (si es que es de color) dan una aproximación de la cantidad de material presente tanto para la cromatografía de columna por adsorción y por partición, es necesario utilizar algún método independiente de análisis para obtener un análisis cuantitativo para un soluto en particular.

## 30-3 Cromatografía del papel y de las capas delgadas

En la cromatografía del papel, la fase estacionaria es una pieza de papel cromatográfico especial. La mezcla por separarse se coloca en un extremo del papel en forma de una mancha pequeña o de una línea fina; a medida que el solvente eluente se mueve a lo largo del papel, usualmente sólo por acción capilar, el soluto se mueve con velocidades diferentes. El mecanismo exacto de la migración diferencial no es muy claro; podría ser adsorción sobre el papel o una partición entre el solvente eluente y los solventes polares, principalmente el agua, adheridos al papel. Quizás es una combinación de ellos, según los solutos que se separan. La técnica de la cromatografía del papel representa una gran mejora sobre la cromatografía de columna para muchas aplicaciones. Es mucho más rápida y requiere mucho menos muestra. Determinar dónde debe colocarse el soluto sobre el papel después de la elución puede ser difícil, por lo cual se utiliza una serie de métodos: color inherente del soluto, la reacción con un reactivo que produzca coloración (como la ninhidrina), la absorción ultravioleta o infrarroja, la fluorescencia, la radiactividad o la extracción combinada con otro método analítico.

Para la identificación de una especie en una mezcla se usa el valor $R_f$. Se define como sigue:

$$R_f = \frac{\text{distancia movida por el soluto (mancha)}}{\text{distancia movida por el frente del solvente}}$$

Esto se muestra en la figura 33. Si un estándar y un soluto tienen el mismo valor $R_f$, es probable, pero no cierto, que son el mismo compuesto; sin embargo, para estar seguros, es necesario también correr tanto el estándar como la mezcla del soluto, utilizando un eluente diferente. Si de nuevo tienen el mismo valor $R_f$, se puede estar seguro, de que el soluto es, de hecho, el mismo material que el estándar.

Un componente puede identificarse también utilizando cromatografía bidimensional, en la cual se desarrolla un cromatograma primero en una dirección y luego en la otra, utilizando un sistema distinto de solvente como eluente. Si las manchas del soluto y de la referencia se comportan idénticamente, el soluto queda identificado. En la figura 34 se ilustra un cromatograma bidimensional. Muchos métodos que se aplican para la identificación cualitativa se adaptan fácilmente al análisis cuantitativo, normalmente siguiendo la extracción del soluto del papel por medio de algún solvente adecuado.

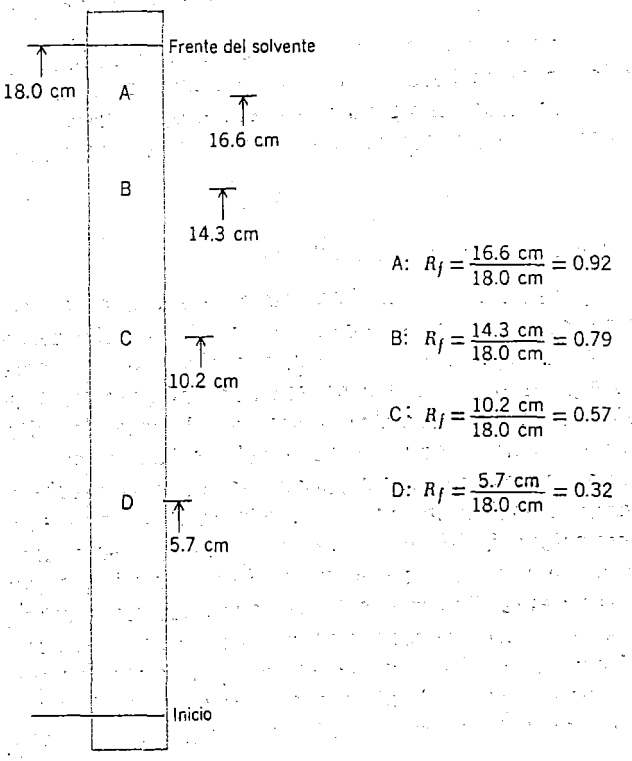



**Fig. 33** Cromatograma típico de papel y valores de $R_f$.

Más recientemente se ha aplicado la cromatografía de las capas delgadas (CCD) para muchas aplicaciones, con preferencia sobre la cromatografía del papel, debido a un incremento aún mayor en velocidad y una manipulación más conveniente del mecanismo de migración diferencial. Con la cromatografía del papel, la función del papel en el proceso de separación ha sido siempre característico; con la CCD, una placa de vidrio se recubre con una capa extremadamente delgada de un adsorbente (la alúmina se usa con frecuencia) o de un soporte inerte (tal como una tierra diatomácea) recubierto con una fase estacionaria. Así, con la CCD puede escogerse tanto un mecanismo de adsorción como un mecanismo de partición.

Se aplica una pequeña mancha de la muestra y los solutos se eluyen mediante un solvente apropiado o una mezcla de solventes. Para la identificación cualitativa del soluto bajo consideración, se utilizan las mismas técnicas con la CCD que las que se usan con la cromatografía del papel. Para los análisis cuantitativos, la cromatografía de las capas delgadas ha presentado una mayor ventaja; la "mancha" puede rasparse de la placa y ponerse en un solvente. La solución resultante, que contenga sólo un soluto, puede analizarse por cualquiera

de las técnicas analíticas estándares. En muchos casos, este procedimiento representa un gran ahorro de tiempo y una mayor conveniencia que la que es posible con la cromatografía del papel.

**Ejemplo 1** Una muestra de fruta de 0.500 g debe analizarse para un pesticida particular, mediante la CCD y la fluorescencia. La fruta se lava para disolver el pesticida; el solvente se evapora hasta sequedad y el soluto se disuelve en un volumen de 1.00 ml. Después se colocan 100 $\mu l$ de esta mezcla en una placa de alúmina para CCD y se eluyen. El pesticida se identifica por comparación con un estándar. La mancha se raspa de la placa y se disuelve en 100 ml de etanol. Esta solución da una lectura de 47.5 unidades en un fluorómetro estándar de filtro, con una lectura del patrón de 3.0 unidades. Utilizando estándares, se había determinado previamente que bajo condiciones idénticas, 5.00 $\mu g$ del pesticida producían una lectura de 87.0 unidades sobre el fondo. Calcule la concentración del pesticida en la fruta, en p.p.m.

*Solución*

47.5 − 3.0 = 44.5 unidades debido a la fluorescencia del pesticida

$$\frac{44.5}{87.0} = \frac{x}{5.0}$$

$x = 2.56$ $\mu g$ de pesticida

Por lo tanto

2.56 $\mu g$ de pesticida en la muestra de 500 g = 0.00512 p.p.m. *Resp.*

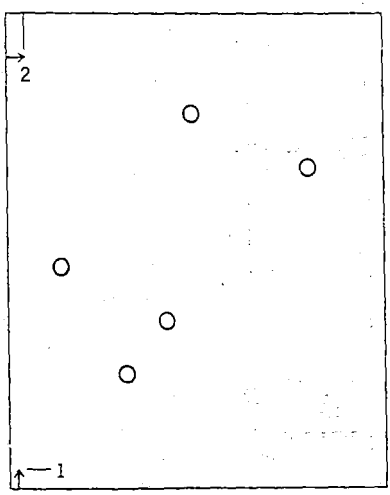



Fig. 34 Un cromatograma bidimensional.

## 30-4 Cromatografía de gases (gas-líquido y gas-sólido)

La aplicación del principio cromatográfico a los sistemas volátiles ha sido un gran avance en el caso de los análisis tanto cualitativos como cuantitativos. En la cromatografía de gas-líquido se prepara una columna que contiene un soporte inerte recubierto con una fase líquida estacionaria. La fase en movimiento es un gas inerte, normalmente helio, aunque a veces se usa el argón y el nitrógeno. La mezcla de muestra se introduce en la corriente de gas y, por tanto, dentro de la columna. El inyector, la columna y los detectores normalmente se calientan. El proceso de migración diferencial está gobernado por la partición del soluto entre la fase gaseosa en movimiento y la fase líquida estacionaria. Por tanto, la velocidad de transporte para un soluto a través de una columna depende de la velocidad de flujo del gas transportador, de la temperatura y de la fase líquida estacionaria. Como con las otras técnicas cromatográficas, hay un gran número de choques entre la fase en movimiento y la fase estacionaria para cada molécula de soluto, con el resultado de que aun los compuestos que son casi idénticos pueden ser separados.

La eficiencia de una columna para separar especies casi idénticas, se expresa en función de su AEPT, o sea, "altura equivalente a un plato teórico". La AEPT para una columna en particular es la región de la columna, expresada en unidades de longitud, en la cual ocurre un equilibrio entre la fase en movimiento o gaseosa y la fase estacionaria. Mientras más pequeña sea la AEPT, la columna es más eficiente. La AEPT de una columna depende de una serie de parámetros (como la densidad de empaque de la fase estacionaria y de su carga, el tamaño de la fase estacionaria y de la velocidad del gas transportador) y de las propiedades específicas del soluto que se eluye. Desde un punto de vista práctico, a veces se desea determinar el número de platos teóricos de una columna particular. Esto se puede realizar fácilmente ya que a medida que un pico se mueve a través de una columna, el ensanchamiento de la banda es una medida de la eficiencia de la columna. Una ecuación que se aplica frecuentemente para este propósito es $N = (4t/W)^2$, en donde $N$ es el número de platos en la columna, $t$ el tiempo de retención al pico máximo y $W$ la distancia sobre la línea de base entre las tangentes extrapoladas de los lados de los dos picos, en unidades de tiempo. Para picos no simétricos se pueden usar ecuaciones ligeramente diferentes. Una vez que se conoce $N$, la AEPT $= L/N$, en donde $L$ es la longitud de la columna. Para calcular el número de platos en una columna, siempre debe indicarse el soluto específico cromatogramado bajo las condiciones especificadas, ya que el valor obtenido depende del soluto usado.

En la figura 35 se describen los componentes básicos de un cromatógrafo de gas. Una gran variedad de detectores diferentes se usan en la cromatografía de gas-líquido, aunque el más común es el detector de conductividad térmica. Los dos lados del detector, una referencia y una muestra, forman los dos brazos del puente de Wheatstone. Como sólo gas transportador está pasando a través de los dos lados, el puente se encuentra balanceado. Con el paso adi-

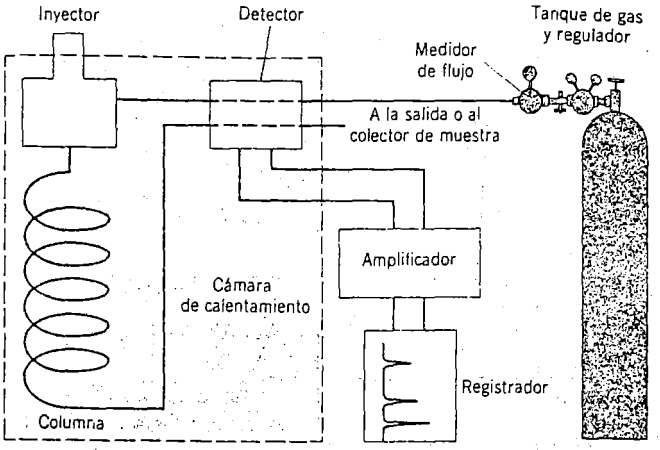



**Fig. 35** Diagrama esquemático de un cromatógrafo de gas con detector de conductividad térmica.

cional de algún otro gas, además del gas transportador por un lado del detector, la conductividad térmica de ese lado cambia y el puente queda fuera de balance. La señal de desbalanceo se amplifica y se alimenta a un registrador gráfico.

En la cromatografía de gas-sólido, se usa un material sólido absorbente para empacar la columna y el proceso de adsorción es el que propicia la migración diferencial de los solutos. Las moléculas de soluto escogen entre la fase gaseosa en movimiento y la superficie de la fase sólida estacionaria. Aunque la cromatografía de gas-sólido ha tenido un número importante de aplicaciones, se ha comprobado que la cromatografía de gas-líquido es por mucho, la más completa y conveniente.

Para propósitos de identificación cualitativa, el tiempo de retención (el tiempo de la inyección al máximo de un pico dado) es el valor que se mide. En la figura 36 se muestra un cromatograma típico. Si los tiempos de retención concuerdan para un soluto y un estándar cuando se miden bajo idénticas condiciones de columna a dos temperaturas significantemente diferentes, se puede estar casi seguro de que el soluto y el estándar son el mismo compuesto. Para estar completamente seguros, es esencial que los tiempos de retención concuerden en dos columnas que tengan fases líquidas estacionarias significantemente diferentes.

Para análisis cuantitativo, la mejor medida de la cantidad presente es el área bajo el pico, en oposición a su altura o a su ancho a la mitad de la altura del pico. Para los casos en que la conductividad térmica se emplee como mecanismo de detección, se ha encontrado que el área del pico se relaciona mejor con el porcentaje en peso de las especies presentes en la muestra, en oposición al porcentaje volumétrico o al porcentaje molar. Naturalmente, si las especies bajo consideración tienen densidades casi idénticas, el porcentaje del área concordará también muy de cerca con el porcentaje volumétrico. El área bajo el pico puede medirse de varias maneras: con un planímetro polar, por triangulación

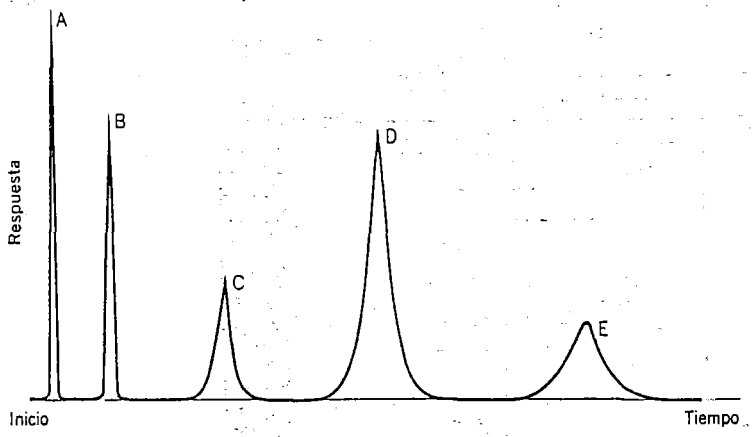



**Fig. 36 Un cromatograma típico de gas.**

(suponiendo picos simétricos o casi simétricos), por medio de dispositivos mecánicos que son parte del registrador o por medio de dispositivos electrónicos acoplados directamente al detector o al amplificador del detector. Para muestras en diferentes matrices o en aquellos casos en que la respuesta del detector no es la misma para cada componente, normalmente se preparan curvas de calibración. Si se usa adecuadamente, la cromatografía de gas proporciona un medio muy conveniente y de alta precisión para el análisis químico de sistemas que son volátiles bajo condiciones razonables de operación.

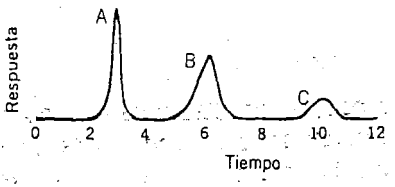
**Ejemplo 1** La figura 37 es un cromatograma gaseoso de un producto comercial. Las áreas bajo cada pico están tabuladas. Calcule el tiempo de retención para cada componente y la composición porcentual de la mezcla. (Suponga una respuesta equivalente del detector para cada componente.)

*Solución*

Tiempos de retención: A = 2.9 min; B = 6.2 min; C = 10.1 min. La composición porcentual de esta muestra sólo puede obtenerse con los datos disponibles, aplicando el "método de normalización de área" en el cual se supone que todas las especies muestran las mismas características de respuesta o que se han hecho correcciones por diferencias en respuestas y que todos los componentes de la mezcla están representados en el cromatograma.

Composición: Área total = 31.0 + 53.2 + 14.5 = 98.7

$$\left.\begin{aligned} A &= \frac{31.0}{98.7} \times 100 = 31.4\% \\ B &= \frac{53.2}{98.7} \times 100 = 53.9\% \\ C &= \frac{14.5}{98.7} \times 100 = 14.7\% \end{aligned}\right\} \textit{Resp.}$$




| Pico | Area |
|---|---|
| A | 31.0 unidades |
| B | 53.2 unidades |
| C | 14.5 unidades |

Fig. 37

## 30-5 Cromatografía de intercambio iónico

La habilidad para separar iones de propiedades químicas similares ha sido posible mediante métodos de intercambio iónico. Una resina de intercambio iónico es en la mayoría de los casos un polímero orgánico insoluble en el cual se localiza un gran número de grupos ionizables. Según el polímero y el tipo de grupos la resina puede intercambiar tanto aniones como cationes y su selectividad para iones específicos puede alterarse. El mecanismo operativo en este caso es muy diferente del que se sigue en los métodos cromatográficos estudiados previamente. En el proceso de intercambio iónico, la fuerza dominante es la de atracción electrostática. Por ejemplo, podría existir un equilibrio del tipo siguiente:

$$HR + M^+ \rightleftharpoons MR + H^+$$

en donde R es la resina. En aplicaciones cromatográficas de intercambio iónico, la resina forma la fase estacionaria y el solvente o eluente es la fase en movimiento.

Por ejemplo, la resina podría ser una cadena polimérica que contenga grupos de ácido sulfónico. Si hay disponibles iones metálicos, los protones en los grupos de ácido sulfónico se desplazarían hacia el solvente y el ion metálico sería retenido por la resina. Si más de un ion metálico está presente en la fase de la solución, el metal más fuertemente atraído empleará la proporción más grande de tiempo junto a la resina. En términos cuantitativos, la fuerza de la atracción se mide como una relación de distribución:

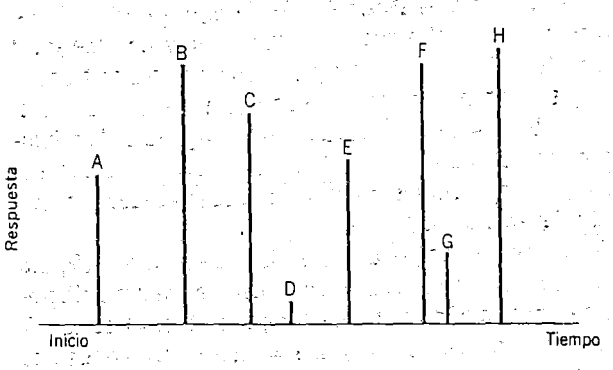



Fig. 38

$$C = \frac{\text{cantidad de ion en la fase resina}}{\text{cantidad de ion en la fase solución}}$$

La relación de distribución se mide normalmente en un proceso por lote, en donde una cantidad específica de resina se mezcla con una cantidad específica de ion metálico. Después la concentración de ion metálico en cada fase se mide independientemente. En una situación cromatográfica, la diferencia de atracciones trae como consecuencia la separación deseada. La elución de una resina de intercambio iónico depende de la naturaleza de los iones y del pH del eluente, así como de la presencia de algunos agentes complejos.

Las aplicaciones analíticas de los métodos de intercambio iónico pueden agruparse en varias categorías: separaciones de iones metálicos u otros iones, concentración de un constituyente iónico, eliminación de una especie iónica y preparación de reactivos. Algunos de los siguientes problemas ilustran estas aplicaciones.

## PROBLEMAS

*30-1. Una mezcla contiene (*a*) *n*-butano, (*b*) isobutano, (*c*) *n*-hexano y (*d*) 3-metilpentano. Del cromatograma se midieron las áreas y se encontró que eran, respectivamente, 4.3 $cm^2$, 3.8 $cm^2$, 12.5 $cm^2$ y 1.2 $cm^2$. Calcule la composición porcentual de la mezcla. (Suponga iguales respuestas del detector.)

*30-2. Una muestra de gasolina se analizó mediante la cromatografía de gas y dio un cromatograma como el de la figura 38. Luego se corrió una muestra estándar conteniendo cantidades iguales de los componentes conocidos W, X, Y y Z y los tiempos de retención para los picos correspondieron a los picos B, C, F y H, respectivamente. Las alturas para los picos obtenidos bajo las mismas condiciones que la muestra desconocida fueron 18, 14, 18 y 19 $cm^2$, respectivamente. Suponiendo que la respuesta del detector para los componentes A, D, E y G fue la misma que para los componentes B y F, calcule la composición relativa en porciento peso de la gasolina. (Suponga que las alturas de pico dadas son proporcionales a las áreas de los picos.)

*30-3. Una mezcla de tres componentes se analiza usando papel para cromatografía y cada componente se separa utilizando la absorción. Con estándares que contenían 100 p.p.m. de cada componente corriéndose simultáneamente, se obtuvieron los siguientes datos: compuesto A, 0.72 absorbancia; B, 0.55; C, 0.80.

Para la mezcla desconocida, los datos obtenidos cuando la muestra se corrió en condiciones idénticas fueron: compuesto A, 0.15 absorbancia; B, 0.84; C, 0.75.

(*a*) Calcule la composición porcentual relativa de la mezcla desconocida. (*b*) Si los valores de $R_f$ para los tres componentes fueron 8.5, 6.3 y 5.5 cm, respectivamente, elabore un esquema de la apariencia del cromatograma del papel. Marque cada mancha.

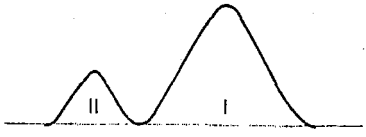



Fig. 39

30-4. Una mezcla de tres componentes se eluye primero con un solvente A y luego con un solvente B en un cromatograma bidimensional de capa delgada. Los valores de $R_f$ con los dos sistemas de solventes son:

| *Compuesto* | *Solvente* A | *Solvente* B |
|---|---|---|
| I | 15.4 | 6.3 |
| II | 15.2 | 9.2 |
| III | 9.1 | 6.5 |

Demuestre cómo se vería el cromatograma de capa delgada después del primer desarrollo y después del segundo desarrollo. Marque cada mancha.

*30-5. Se analizó una mezcla que contenía sólo etanol y metanol utilizando la cromatografía de gas y dio el cromatograma mostrado en la figura 39. En este cromatograma, el área I es de 5.6 $cm^2$ y el de II es de 1.2 $cm^2$. El pico mayor es el del etanol. Calcule la composición porcentual de la mezcla (*a*) suponiendo que las conductividades térmicas de los alcoholes son las mismas y (*b*) suponiendo que la conductividad térmica del metanol es de 0.70 veces mayor que la del etanol.

*30-6. Los componentes en 10.0 ml de un extracto biológico se separaron utilizando la cromatografía de adsorción de columna con sílice gelatinoso. El eluente se verificó continuamente por absorción ultravioleta produciendo el cromatograma mostrado en la figura 40. El volumen del eluente incluyendo el componente D (peso molecular = 194) se evaporó a sequedad y el sólido residual se disolvió en 3.00 ml de $CCl_4$. Esta solución dio una absorbancia de 0.57 A. Una solución estándar $1.00 \times 10^{-4}$ *M* de componente D se preparó en $CCl_4$ y dio una absorbancia de 0.68 A. Calcule la concentración en mg/ml del componente D en el fluido biológico.

*30-7. Tres xilenoles isoméricos presentes en los escapes de automóviles pueden separarse por cromatografía de gases [*Anal. Chem.*, 36, 2442 (1964)]. En un intento para hacer el método cuantitativo, se corrieron una serie de estándares que dieron los datos de la tabla siguiente (para la porción de la curva de calibración que es lineal). Al inyectar una muestra de 0.50 $\mu$l de la fracción fenólica de un escape de automóvil en el mismo cromatógrafo, bajo las mismas condiciones, se obtuvo la tercera columna de datos. Calcule el porcentaje en volumen de cada xilenol en la fracción fenólica desconocida.

| | *Área* | |
|---|---|---|
| | *Estándar* $cm^2/\mu l$ | *Incógnita* $cm^2$ |
| 2,3-xilenol | 1 300 | 45 |
| 3,5-xilenol | 1 200 | 54 |
| 3,4-xilenol | 1 150 | 24 |

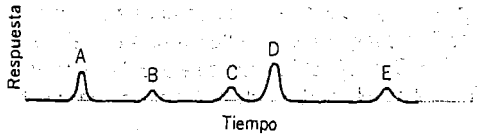



Fig. 40

*30-8. Los siguientes datos de calibración se obtuvieron para un análisis cromatográfico gaseoso de ácido benzoico y ácido fenilacético en ciclohexano:

| *Concent.* % | *Áreas de los picos de calibración* (*muestra* = 0.50 μl) | |
|---|---|---|
| | *Ácido benzoico* $cm^2$ | *Ácido fenilacético* $cm^2$ |
| 0.20 | 8.4 | 6.8 |
| 0.50 | 21.0 | 16.8 |
| 1.00 | 41.9 | 34.0 |
| 2.00 | 84.1 | 67.8 |

Una muestra que se sabía que contenía estos dos ácidos, así como otros compuestos en el ciclohexano se analizó por cromatografía, produciendo picos muy pequeños en los tiempos de retención adecuados para estos ácidos. El tamaño de la muestra se incrementó a 2.5 μl, y resultaron áreas de pico de 11.5 $cm^2$ para el ácido benzoico y de 13.0 $cm^2$ para el ácido fenilacético. (*a*) ¿Cuál es la composición porcentual en peso de cada ácido en la solución desconocida? (*b*) Se sabe que otra muestra contiene el doble de ácido benzoico y siete veces más de ácido fenilacético que la primera. ¿Qué áreas de pico deberán encontrarse si esta muestra se analizara cromatográficamente bajo las mismas condiciones mencionadas excepto que se usara un tamaño de muestra de 1.0 μl?

**30-9.** Se mezclan volúmenes iguales de clorobenceno, 1,2-diclorobenceno y 1,3-dicloro benceno, y la mezcla resultante se inyecta a un cromatógrafo de gas. Se obtienen las áreas que siguen: 6.36, 7.55 y 7.45 $cm^2$, respectivamente. Suponiendo que las conductividades térmicas de los tres compuestos son iguales, demuestre que el porcentaje en área no concuerda bien con la composición de porcentaje en volumen ni con la composición de porcentaje en moles de la muestra, pero que concuerda mejor con la composición de porcentaje en peso de la misma. (Las densidades de los tres componentes son 1.106, 1.305 y 1.288 g/ml, respectivamente.)

*30-10. Morie y Sweet [*Anal. Chem.*, 37, 1552 (1965)] describieron un método para analizar el aluminio, el galio y el indio por formación de complejos con trifluoroacetilacetonato y por extracción de los complejos en benceno, el cual se analiza después por cromatografía de gas. Una muestra de 1.00 g de mineral se disolvió, se trató y el volumen final se ajustó a 25.0 ml; se extrajeron los quelatos en 5.00 ml de benceno que contenían el ligando. Se inyectaron 5.00 μl del extracto de benceno en el cromatógrafo de gas. Las áreas de los picos para el aluminio, el galio y el indio fueron 12.5, 6.8 y 19.0 $cm^2$, respectivamente. Se trataron en forma similar soluciones estándares que contenían 5.00 mg del metal por cada 25.0 ml, lo cual produjo áreas de pico de 15.0, 13.5 y 10.0 $cm^2$ respectivamente. Calcule el porcentaje en peso de cada metal en el mineral.

*30-11. El análisis a nivel de trazas de ion fluoruro en existencia natural se va a intentar mediante el método de intercambio iónico. En el método propuesto, se preparan dos columnas idénticas de una resina de intercambio aniónico. A través de una se pasan 100 ml de una solución estándar que contiene 0.100 mg/litro de ion fluoruro. A través de la otra se pasa 1 litro de la solución desconocida. Después el fluoruro se eluye de las columnas como el ion complejo de fluoruro de berilio y el complejo de fluoruro se analiza es-

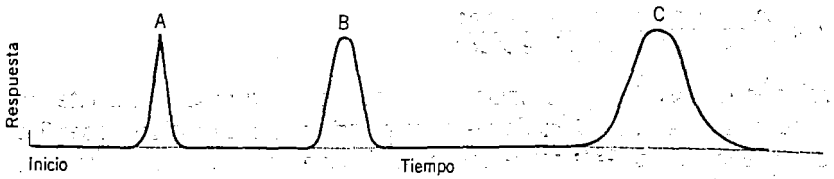


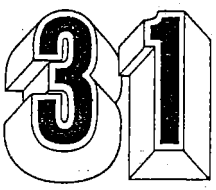

Fig. 41

pectrofotométricamente. La solución estándar da una absorbancia de 0.480, mientras que la de la solución desconocida es de 0.560. Calcule la concentración de fluoruro de la solución desconocida en p.p.m.

*30-12. Roberts y Ryterband [*Anal. Chem.*, 37, 1587 (1965)] describieron un método para el análisis del cerio en el hierro fundido. El método depende de la retención del complejo de cloruro de hierro(III) en una resina de intercambio iónico y la no retención del cerio, que después se extrae como quelato 8-quinolinol en cloroformo; luego el quelato se analiza espectrofotométricamente. Usando una serie de estándares, se estableció que la Ley de Beer es aplicable hasta el quelato por lo menos $4.00 \times 10^{-3}$ *M* y que una solución $1.00 \times 10^{-3}$ *M* del quelato dio una absorbancia de 0.680. Una muestra de 1.00 g de fundición de hierro se trató y dio un volumen final de 20.0 ml de solución de cloroformo. La absorbancia que se registró para el quelato extraído fue de 0.18. Calcule el porcentaje en peso de cerio en la fundición de hierro. (Suponga que todo el cerio pasa a través de la columna de intercambio iónico y después se extrae.)

*30-13. Una solución estándar de HCl ($5.00 \times 10^{-2}$ *M*, 100 ml) se va a preparar pasando una solución estándar de cloruro de sodio a través de una resina de intercambio iónico en su forma de hidrógeno; la solución de cloruro de hidrógeno eluida se va a usar como el ácido. Para asegurarse de que todo el hidrógeno y los iones cloruro se han eluido, se pasan 25.0 ml de la solución estándar de NaCl a través de la columna, seguidos de 50.0 ml de agua destilada y el eluente total se diluye hasta tener 100 ml. ¿Cuántos g de NaCl deben disolverse en qué volumen de agua destilada para producir la solución estándar de NaCl requerida?

*30-14. Una mezcla que contiene tres componentes produjo el cromatograma mostrado en la figura 41, cuando se corrió utilizando una columna de 6 pies. (*a*) Determine el número de platos en la columna, usando cada pico en forma individual. (*b*) Determine el número promedio de platos en la columna. (*c*) ¿Cuál es el valor promedio de la AEPT para esta columna? (*d*) ¿Deben ser los valores necesariamente idénticos?



# Análisis Volumétrico-gaseoso

## 31-1 Leyes fundamentales de los gases

Los problemas que requieren determinar las cantidades proporcionales de los componentes de una mezcla gaseosa y la cantidad de una sustancia dada midiendo la cantidad de gas que a esa sustancia se le puede desprender en una reacción química son las únicas fases del análisis gaseoso que se considerarán en este libro.

Los cálculos de análisis gaseosos utilizan las siguientes leyes de los gases, la mayoría de las cuales se aplican estrictamente a los llamados gases "perfectos" o "ideales", pero pueden aplicarse a los análisis ordinarios con resultados que quedan dentro de la precisión de las operaciones analíticas. Estas leyes deben ser ya más o menos familiares al estudiante.

Debe recalcarse que para estar en "condiciones estándares", un gas debe estar seco, bajo una presión igual a 760 mm de mercurio y a una temperatura de 0 °C (= 273 °K).

*Ley de Boyle.* El volumen de una masa fija de un gas a temperatura constante es inversamente proporcional a la presión a la que está sujeto; esto es,

$$pv = p'v' = k$$

en donde $pv$ y $p'v'$ son pares de valores simultáneos de presión y volumen de una masa dada de gas y $k$ es una constante.

*Ley de Charles.* El volumen de una masa fija de un gas a presión constante es directamente proporcional a la temperatura absoluta a la cual está sujeto; esto es,

$$\frac{v}{v'} = \frac{T}{T'}$$

en donde $vT$ y $v'T'$ son pares de valores simultáneos de volumen y temperatura expresados en la escala absoluta. El cero en la escala absoluta se encuentra a —273 °C; por tanto, la temperatura en unida-

des absolutas puede encontrarse sumando 273 a la temperatura en unidades centígrados. Por lo tanto, la ley de Charles puede escribirse

$$\frac{v}{v'} = \frac{273 + t}{273 + t'}$$

en donde $t$ y $t'$ representan las temperaturas respectivas en grados centígrados.

Las fórmulas que expresan las dos leyes de los gases mencionadas pueden combinarse para dar

$$\frac{pv}{T} = \frac{p'v'}{T'}$$

*Ley de Dalton.* La presión ejercida por una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones de los componentes individuales y la presión ejercida por un solo componente es la misma que la presión que ejercería ese componente si existiera sólo en el mismo volumen.

*Ley de Gay-Lussac.* Siempre que se junten gases o que se formen productos gaseosos, las proporciones en volumen medidas a la misma temperatura y presión en todos los productos gaseosos relacionados pueden representarse mediante relaciones de números enteros pequeños. Así, en la reacción

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

dos partes en volumen de hidrógeno se unen con una parte en volumen de oxígeno para dar dos partes en volumen de vapor de agua.

*Ley de Avogadro.* Los volúmenes iguales de todos los gases perfectos bajo condiciones idénticas de temperatura y presión contienen el mismo número de moléculas. El número de moléculas en un mol de gas es $6.023 \times 10^{23}$ (*número de Avogadro*).

## 31-2 Corrección por vapor de agua

Los gases que se desprenden frecuentemente se recogen y se miden en líquidos que ejercen una apreciable presión de vapor y en tales casos, la presión barométrica no representa la presión del gas puro. Puede suponerse que el gas se saturará con el vapor del líquido sobre el cual se mide y, en tales casos, la presión de vapor del líquido depende sólo de la temperatura. De acuerdo con la ley de Dalton, la presión del gas puro puede encontrarse simplemente restando la presión de vapor del líquido a la temperatura dada, de la presión barométrica. Los valores de la presión de vapor del agua a diferentes temperaturas se dan en la tabla 7 del Apéndice.

**Ejemplo 1** (Incorporando las primeras dos leyes de la sección 31-1.) Si a 755 mm de Hg de presión barométrica y 26 °C un gas seco ocupa 50.0 ml, ¿qué volumen ocupará bajo condiciones estándares?

*Solución* Para convertir a condiciones estándares, la presión debe incrementarse de 755 a 760 mm de Hg y la temperatura disminuirse de 26 (= 26 +

273 = 299 °K) a 0 °C (= 273 °K). Cada cambio origina una reducción en volumen. El nuevo volumen será

$$50.0 \times \tfrac{755}{760} \times \tfrac{273}{299} = 45.4 \text{ ml} \qquad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 2** Si el gas descrito en el ejemplo 1 no estuviese seco sino confinado en agua, ¿cuál sería el volumen del gas seco bajo condiciones estándares?

*Solución* A 26 °C, la presión de vapor del agua es igual a la de 25 mm de mercurio (tabla 7, Apéndice). La presión parcial del gas es, por tanto, 755 — 25 = 730 mm. Consecuentemente el volumen bajo condiciones estándares es

$$50.0 \times \tfrac{730}{760} \times \tfrac{273}{299} = 43.9 \text{ ml} \qquad \textit{Resp.}$$

## 31-3 Análisis volumétrico gaseoso

Dentro de los métodos volumétrico-gaseosos pueden incluirse los métodos en los cuales un gas se desprende por medio de una reacción química y a partir del volumen de gas se calcula el peso de la sustancia que lo produce.

De la ley de Avogadro es evidente que los pesos de volúmenes iguales de gases están en proporción directa con los pesos moleculares respectivos. El peso en gramos de 22.4 litros de cualquier gas medido en condiciones estándares, es decir, a 0 °C y a una presión de 760 mm de mercurio, representa el peso molecular del gas. Si se conocen el peso molecular de un gas y el volumen que cierta cantidad de ese gas ocupa bajo condiciones estándares, el peso de esa cantidad puede determinarse rápidamente. Ése es el principio que soporta al análisis volumétrico gaseoso. Puesto que en la práctica normalmente no es fácil medir el volumen de un gas a 0 °C y a 760 mm de Hg, se acostumbra medir el gas a cualquier temperatura conveniente y a cualquier presión y por medio de las leyes de Boyle y de Charles calcular el volumen que el gas ocuparía bajo condiciones estándares.

**Ejemplo 1** Al tratar una muestra de 0.500 g de piedra caliza con ácido, se liberan 98.7 ml de $CO_2$ cuando se miden en agua[1] a 23 °C y a 761 mm de Hg. ¿Cuál es el porcentaje de $CO_2$ en la muestra?

*Solución*

Presión de vapor del agua a 23 °C = 20.9 mm
Presión del $CO_2$ sólo = 761 — 20.9 = 740 mm
Volumen de $CO_2$ bajo condiciones estándares

$$= 98.7 \times \frac{740}{760} \times \frac{273}{273 + 23} = 88.6 \text{ ml} \qquad \textit{Resp.}$$

El peso molecular gramo (44.0 g) de $CO_2$ ocuparía bajo condiciones estándares un volumen de 22.4 litros = 22 400 ml. El peso del $Co_2$ desprendido es, por tanto,

[1] Debido a la apreciable solubilidad del $CO_2$ en el agua, es mejor usar agua que haya sido previamente saturada con $CO_2$.

$$44.0 \times \frac{88.6}{22{,}400} = 0.174 \text{ g}$$

El porcentaje de $CO_2$ en la muestra es

$$\frac{0.174}{0.500} \times 100 = 34.8\% \qquad \textit{Resp.}$$

*Método alternativo.* Algunos químicos prefieren resolver los problemas mediante relaciones molares de gases por medio de la siguiente fórmula general:

$$pv = NRT$$

en donde $p$ = presión del gas, en atm

$$= \frac{\text{presión, en mm}}{760}$$

$v$ = volumen, en ml

$N$ = número de moles de gas

$$= \frac{\text{peso del gas}}{\text{peso molecular}}$$

$T$ = temperatura en la escala absoluta

$R$ = "constante del gas" = 82.07, cuando $p$, $v$, $N$ y $T$ están expresadas en las unidades dadas aquí.

Aplicando esta fórmula al problema en consideración,

$$\frac{740}{760} \times 98.7 = \frac{\text{Peso de gas}}{44.0} \times 82.07 \times 296$$

$$\text{Peso de } CO_2 = 0.174 \text{ g}$$

$$\% = \frac{0.174}{0.500} \times 100 = 34.8 \qquad \textit{Resp.}$$

## 31-4 Métodos de absorción

Los métodos de absorción en los análisis gaseosos se aplican para determinar las partes proporcionales de los componentes en una mezcla gaseosa. La mezcla de gases se trata con una serie de absorbentes que conservan normalmente constantes la temperatura y la presión durante toda la determinación. En los casos en que se permite que éstas varíen, pueden hacerse correcciones por este efecto aplicando los principios descritos en la sección 31-1. La diferencia entre el volumen del gas antes y después de que ha sufrido el efecto de cada agente absorbente representa la cantidad de gas absorbido y la cantidad se expresa normalmente con base en porcentaje volumétrico. Las múltiples formas de aparatos para realizar las absorciones de gases se describen en textos especializados, pero los principios fundamentales son iguales. Los reactivos que se emplean normalmente se muestran en la tabla adjunta.

| *Gas* | *Reactivo* |
|---|---|
| Dióxido de carbono | Hidróxido de sodio |
| | Hidróxido de potasio |
| Hidrocarburos no saturados (iluminantes) | Agua de bromo |
| | Ácido sulfúrico fumante |
| Oxígeno | Solución alcalina de pirogalol |
| | Fósforo amarillo |
| Monóxido de carbono | Cloruro cuproso amoniacal |
| Hidrógeno | Esponja de paladio |
| | Solución de cloruro paladoso |
| | Solución de paladio coloidal |

**Ejemplo 1** Una muestra de gas iluminante ocupa un volumen de 80.0 ml y se trata sucesivamente con una solución de hidróxido de potasio, con ácido sulfúrico fumante, con una solución alcalina de pirogalol y con una solución de cloruro cuproso amoniacal. Después de cada tratamiento, el volumen del gas residual a temperatura y presión constantes resulta de 78.7, 75.5, 75.1 y 68.3 ml, respectivamente. ¿Cuál es la composición porcentual del gas de acuerdo con estos resultados?

*Solución*

$$\text{Volumen de } CO_2 = 80.0 - 78.7 = 1.3 \text{ ml}$$
$$\text{Volumen de iluminantes} = 78.7 - 75.5 = 3.2 \text{ ml}$$
$$\text{Volumen de } O_2 = 75.5 - 75.1 = 0.4 \text{ ml}$$
$$\text{Volumen de CO} = 75.1 - 68.3 = 6.8 \text{ ml}$$

Por tanto, los porcentajes de los diversos componentes son:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1.3}{80.0} \times 100 = 1.6\%\ CO_2 \\ &\frac{3.2}{80.0} \times 100 = 4.0\%\ \text{iluminantes} \\ &\frac{0.4}{80.0} \times 100 = 0.5\%\ O_2 \\ &\frac{6.8}{80.0} \times 100 = 8.5\%\ \text{CO} \\ &\frac{68.3}{80.0} \times 100 = 85.4\%\ \text{gases inertes} \end{aligned}\right\} \textit{Resp.}$$

## 31-5 Métodos de combustión

Si una mezcla de gases contiene uno o más componentes capaces de hacer combustión con el oxígeno, normalmente es posible determinar los porcentajes de estos componentes dejando que la combustión tenga lugar y midiendo la

contracción en volumen, la cantidad de dióxido de carbono formado, el volumen de oxígeno utilizado o algunas combinaciones de estas mediciones, según sean el número y carácter de los componentes combustibles presentes. La ley de Gay-Lussac fundamenta los cálculos en que intervienen contracciones en volumen. Así, en la combustión del monóxido de carbono con oxígeno,

$$2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2$$

dos volúmenes de monóxido de carbono se unen con un volumen de oxígeno para dar dos volúmenes de dióxido de carbono. La combustión está acompañada por una contracción igual que la mitad del volumen del monóxido de carbono presente y produce un volumen de dióxido de carbono igual al volumen original de monóxido de carbono.

Las ecuaciones de la tabla 5 representan reacciones de combustión que se encuentran comúnmente en análisis gaseosos, en donde las columnas de la derecha muestran las relaciones volumétricas en cada caso.

Con esta tabla no debe haber gran dificultad para formular las ecuaciones necesarias para determinar por combustión diversas mezclas de gases. Sólo es necesario establecer y resolver simultáneamente tantas ecuaciones independientes como componentes desconocidos haya en la mezcla gaseosa.

En caso de que se utilice aire para la combustión, puede suponerse que contiene el 20.9% en volumen de oxígeno.

**Ejemplo 1** Una mezcla de gas formada por CO, $CH_4$ (metano) y $N_2$. Se toman 20.0 ml, se agregan 80.0 ml de $O_2$ y se permite la combustión sobre mercurio. Después de enfriar, el volumen del gas es de 79.0 ml. Después este gas se pasa a través de una solución de KOH y el volumen residual de gas es de 61.0 ml. ¿Cuál es el volumen de cada componente que forma la mezcla original de gas?

*Solución* Sea

$x$ = volumen de CO
$y$ = volumen de $CH_4$

**Tabla 5 Algunos gases relacionados con la combustión**

| | *Vol. de gas* | $O_2$ *consumido* | *Contracción* | $CO_2$ *producido* |
|---|---|---|---|---|
| Hidrógeno $2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$ | 1 | $\frac{1}{2}$ | $1\frac{1}{2}$ | 0 |
| Monóxido de carbono $2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2$ | 1 | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 1 |
| Metano $CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$ | 1 | 2 | 2 | 1 |
| Acetileno $2C_2H_2 + 5O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 2H_2O$ | 1 | $2\frac{1}{2}$ | $1\frac{1}{2}$ | 2 |
| Etileno $C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$ | 1 | 3 | 2 | 2 |
| Etano $2C_2H_6 + 7O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 6H_2O$ | 1 | $3\frac{1}{2}$ | $2\frac{1}{2}$ | 2 |
| Propileno $2C_3H_6 + 9O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O$ | 1 | $4\frac{1}{2}$ | $2\frac{1}{2}$ | 3 |
| Propano $C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$ | 1 | 5 | 3 | 3 |
| Butano $2C_4H_{10} + 13O_2 \longrightarrow 8CO_2 + 10H_2O$ | 1 | $6\frac{1}{2}$ | $3\frac{1}{2}$ | 4 |

$z$ = volumen de $N_2$

$$x + y + z = 20.0 \tag{1}$$

Contracción debida a la combustión (véase la tabla 5):

$$\tfrac{1}{2}x + 2y = 100 - 79 = 21.0 \tag{2}$$

$CO_2$ producido (véase la tabla 5):

$$x + y = 79 - 61 = 18.0 \tag{3}$$

Resolviendo estas ecuaciones simultáneamente,

$$\left.\begin{aligned} x &= 10.0 \text{ ml CO} \\ y &= 8.0 \text{ ml } CH_4 \\ z &= 2.0 \text{ ml } N_2 \end{aligned}\right\} \quad \textit{Resp.}$$

**Ejemplo 2** El gas residual mencionado en el ejemplo de la sección 31-4 consiste enteramente en hidrógeno, metano y nitrógeno. A una muestra de 20.0 ml se le agregan 100.0 ml de aire y la mezcla se explota. Después se absorbe el dióxido de carbono en hidróxido de potasio y se encuentra que el volumen es de 88.0 ml y después que el exceso de oxígeno se absorbe en pirogalol, el volumen de gas es de 82.1 ml. ¿Cuál es el porcentaje de cada componente en la mezcla gaseosa y en el gas iluminante original?

*Solución* Sea

$x$ = volumen de $H_2$
$y$ = volumen de $CH_4$
$z$ = volumen de $N_2$

Entonces

$$x + y + z = 20.0 \tag{1}$$

La contracción en volumen más el $CO_2$ producido $= (100.0 + 20.0) - 88.0 = 32.0$

$$(1\tfrac{1}{2}x + 2y) + y = 32.0 \tag{2}$$

Volumen tomado de $O_2 = 100.0 \times 0.209 = 20.9$

Volumen de $O_2$ consumido $= 20.9 - (88.0 - 82.1) = 15.0$

$$\tfrac{1}{2}x + 2y = 15.0 \tag{3}$$

Resolviendo estas ecuaciones simultáneamente,

$$\begin{aligned} x &= 12.7 \text{ ml } H_2 \\ y &= 4.3 \text{ ml } CH_4 \\ z &= 3.0 \text{ ml } N_2 \end{aligned}$$

Los porcentajes en volumen de estos componentes se encuentran dividiendo estos volúmenes entre 20.0 y multiplicando por 100.

$$\left.\begin{aligned} &63.5\% \ H_2 \\ &21.5\% \ CH_4 \\ &15.0\% \ N_2 \end{aligned}\right\} \quad \textit{Resp.}$$

En el gas iluminante original (ejemplo 1, sección 31-4), los porcentajes de estos componentes son

$$\left.\begin{aligned} 12.7 \times \frac{68.3}{20.0} \times \frac{100}{80.0} &= 54.2\%\ H_2 \\ 4.3 \times \frac{68.3}{20.0} \times \frac{100}{80.0} &= 18.3\%\ CH_4 \\ 3.0 \times \frac{68.3}{20.0} \times \frac{100}{80.0} &= 12.8\%\ N_2 \end{aligned}\right\} \quad \textit{Resp.}$$

## PROBLEMAS

*31-1. (*a*) Si 500 ml de gas $H_2$ se enfrían a presión constante de 26 a −10 °C, ¿cuál es el volumen resultante? (*b*) Si ahora la presión se aumenta de 758 a 774 mm de Hg, ¿cuál es el volumen resultante?

*31-2. Si 360 volúmenes de $H_2$ medidos en seco a −13 °C se calientan a presión constante, se encuentra que el volumen se incrementa en un 10%. ¿Cuál es el incremento en la temperatura?

*31-3. Si 1.00 g de $CaCO_3$ se disuelve en HCl, ¿qué volumen de gas se desprende (*a*) cuando se mide en seco a 15 °C y 780 mm de Hg, (*b*) cuando se mide sobre agua a 30 °C y 748 mm de Hg?

*31-4. (*a*) ¿Cuántos moles y g de $O_2$ ocupan un volumen de 8.00 litros cuando se miden sobre agua a 40 °C y a una presión barométrica de 750 mm de Hg? (*b*) ¿Qué presión ejercería el $O_2$ sólo si la misma masa ocupa un volumen de 7.00 litros cuando se mide sobre agua a 14 °C? (*c*) ¿Cuál sería la presión total en el recipiente? (*d*) ¿A qué temperatura ocuparía la misma masa de $O_2$ seco un volumen de 9.00 litros a una presión de 720 mm de Hg?

*31-5. El peso molecular promedio del aire es 29. (*a*) ¿Cuántas moléculas, (*b*) cuántos g y (*c*) cuántos moles de aire están presentes en 100 ml de aire a 20 °C y a una presión de $1.0 \times 10^{-6}$ mm de mercurio?

*31-6. Un recipiente de 25 litros se llena con $N_2$ saturado con vapor de agua a 50 °C y a una presión barométrica de 750 mm de Hg. Luego la temperatura se baja a 15 °C y la presión se lleva a 750 mm de Hg. (*a*) ¿Cuántos g de $N_2$ puro están presentes en el recipiente y cuántos g de $H_2O$ se han condensado?

*31-7. ¿Cuántos g de $KClO_3$ deben quemarse hasta KCl para producir 290 ml de gas $O_2$ cuando se miden sobre agua a 17 °C y 777 mm de Hg?

*31-8. ¿Qué peso de piedra caliza debe tomarse para un análisis de manera que cuando se queme fuertemente el volumen en ml de $CO_2$ desprendido, medido en seco a 20 °C y 780 mm de Hg, iguale el porcentaje de $CO_2$ presente?

*31-9. Calcule el volumen de agua que puede obtenerse de 8.0 g de $H_4Ca_{12}Al_6Si_{10}O_{43}$ (peso formular = 1616) medido a (*a*) 20 °C y 750 mm de Hg, (*b*) 750 mm de Hg y 900 °C.

*31-10. Una muestra de mineral de pirita que pesa 0.2500 g produce 0.7783 g de $BaSO_4$. (*a*) ¿Cuántos pies cúbicos de aire medidos a 130 °F y 27 pulg de presión de Hg se

requerirían teóricamente para quemar 1.25 lb de la pirita? (*b*) ¿Cuál sería el volumen del residuo gaseoso ($SO_2$ y $N_2$ residual) medido a la misma presión y temperatura? ($4FeS_2 + 11O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$; aire = 20.9% $O_2$ en volumen; 1 pulgada cúbica = 16.39 ml; 1 lb = 0.4536 kg.)

*31-11. Las siguientes mediciones de gas se hicieron bajo idénticas condiciones: Muestra tomada = 100.0 ml; volumen después del tratamiento con KOH = 91.5 ml; volumen después del tratamiento con pirogalol = 81.4 ml; volumen después del tratamiento con $Cu(NH_3)_2^+$ = 81.1 ml. Calcule los porcentajes de $CO_2$, $O_2$, CO y $N_2$ en el gas, si no hay otros componentes presentes.

31-12. Se sabe que un gas de combustión contiene 3.8% de $O_2$, 15.0% de $CO_2$ y el resto de $N_2$. Una muestra de 95.0 ml se lleva a un aparato de absorción múltiple. ¿Cuál será la lectura volumétrica después de la absorción en los siguientes absorbentes en el orden indicado: (*a*) KOH, (*b*) pirogalol, (*c*) CuCl amoniacal?

*31-13. (*a*) Calcule la composición porcentual de una mezcla de $H_2$ y $N_2$ a partir de las siguientes mediciones hechas bajo idénticas condiciones: Volumen de gas tomado = 58.2 ml; volumen de $O_2$ agregado = 32.0 ml; volumen de $O_2$ consumido por la combustión = 6.1 ml. (*b*) ¿Qué volumen de gas queda después de la combustión y de enfriar?

*31-14. ¿Cuál es la composición porcentual de una mezcla de $H_2$, $CH_4$ y $N_2$ si la contracción en volumen debida a la combustión con $O_2$ y enfriamiento es la misma que el volumen de la mezcla que se tomó?

*31-15. ¿Cuál es el porcentaje de $CH_4$ en una mezcla de $H_2$, $CH_4$ y $C_2H_2$ si hay una contracción de 26.0 ml cuando se queman 16.0 ml de la mezcla en un exceso de aire y se enfrían a temperatura ambiente?

*31-16. Las siguientes mediciones se hacen bajo idénticas condiciones: Volumen de gas tomado = 10.5 ml; volumen de aire agregado = 137.4 ml; volumen total después de la combustión y enfriamiento = 136.1 ml; volumen después de eliminar el $CO_2$ = 129.6 ml. Calcule la composición porcentual del gas suponiendo que es una mezcla de $H_2$, CO y $CH_4$.

*31-17. ¿Cuál es el porcentaje de propano, $C_3H_8$, en una mezcla de propano, CO y $CH_4$ si una muestra de 13.7 ml en combustión produce 23.7 ml de $CO_2$?

*31-18. ¿Cuál es la composición porcentual de una mezcla de CO, $C_2H_6$ y $N_2$ si, en la combustión con $O_2$ y enfriamiento, la contracción en volumen y el volumen de $CO_2$ producido son numéricamente iguales al volumen de la muestra tomada?

*31-19. A 40.8 ml de una mezcla de $H_2$, $N_2$ y CO se le agregan 150.0 ml de aire, se explota y se enfría. Si se producen 4.8 ml de $CO_2$ y el $O_2$ residual requiere 42.0 ml de $H_2$ para su combustión, (*a*) ¿Cuál es la composición porcentual de la mezcla original? y (*b*) ¿cuál fue el volumen total de gas enfriado después de la primera combustión?

*31-20. Una mezcla de $C_2H_6$, $H_2$, CO y $N_2$ tiene un volumen de 28.0 ml. Después de la combustión con 72.0 ml de $O_2$ y de enfriar, el volumen residual es de 60.0 ml y después que éste se pasa por una solución de KOH, el gas residual ocupa 34.0 ml. Cuando este gas se pasa por fósforo amarillo, sólo quedan 4.0 ml. Encuentre la composición porcentual de la mezcla original.

*31-21. De los siguientes datos, calcule la composición porcentual de una muestra de gas iluminante: Muestra tomada = 100.6 ml; volumen después de tratar con KOH = 98.4 ml; después de tratar con $Br_2$ = 94.2 ml; después de tratar con pirogalol = 93.7 ml; después de tratar con CuCl = 85.2 ml; gas residual tomado para la combustión = 10.3 ml; volumen de aire agregado = 87.3 ml; volumen después de la combustión y de enfriar = 80.1 ml; $CO_2$ producido = 5.2 ml.

*31-22. Una mezcla de gases formada por monóxido de carbono, metano y acetileno. A 50.0 ml de muestra se le agregan 140 ml de $O_2$ y la mezcla se quema. Después de enfriar, el volumen es de 116.0 ml y después de pasar este gas a través de una solución de KOH, el volumen es de 54.0 ml. Encuentre la composición porcentual en volumen del gas original.

*31-23. El gas de un horno de carbón (coke) se compone normalmente de moderadas cantidades de hidrógeno, metano, etano, hidrocarburos no saturados (iluminantes), monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno y oxígeno. En cierto análisis de tal material, se utilizó un volumen de 100 ml del gas. Después de pasarlo sucesivamente a través de KOH, $H_2SO_4$ fumante y pirogalol alcalino, las lecturas volumétricas son respectivamente, 96.7, 95.2 y 95.0 ml. El gas residual se pasa después sobrecalentado CuO ($\underline{CuO} + H_2 \longrightarrow \underline{Cu} + H_2O$; $\underline{CuO} + CO \longrightarrow Cu + CO_2$), y después de enfriar a temperatura ambiente se encuentra que el volumen es de 35.5 ml, de los cuales 5.5 ml se absorben en una solución de KOH. Del gas residual se queman 10.0 ml en 90.0 ml de $O_2$, y el volumen se reduce a 83.5 ml. El KOH en solución absorbe 9.0 ml de éste.

Calcule el porcentaje en volumen de cada componente en el gas original.

31-24. Si un gas medido en seco a 27 °C y 758 mm de Hg ocupa un volumen de 500 ml, encuentre su volumen si la temperatura se aumenta a 87 °C y la presión se incrementa a 775 mm de Hg.

31-25. Cuando se mide $H_2$ gaseoso sobre agua a 23 °C y 772 mm de Hg, ocupa un volumen de 97.3 ml. ¿Qué volumen ocupará en condiciones normales?

31-26. Un gas tiene un volumen de 222 ml sobre agua a 12 °C y 751 mm de Hg. ¿Qué volumen ocupará sobre agua a 31 °C y 770 mm de Hg?

31-27. (*a*) ¿Cuál es la temperatura de 14.0 g de $N_2$ seco que ocupa un volumen de 10.0 litros a una presión de 745 mm de Hg? (*b*) ¿Qué volumen ocuparían 7.00 g de $N_2$ saturados con vapor de agua a 30 °C y a una presión total de 760 mm de Hg?

31-28. ¿Cuántos átomos de $H_2$ están presentes en un litro de gas puro a −30 °C y a una presión de $1.00 \times 10^{-7}$ mm de Hg?

31-29. ¿Cuál es la máxima cantidad en g de agua que puede introducirse en un recipiente al vacío, de 20 litros que se mantiene a 30 °C sin causar condensación de agua líquida?

31-30. Se tiene una mezcla de $BaCO_3$ y $MgCO_3$ en proporción en peso de 2:1. (*a*) Calcule el volumen de HCl 6.00 *N* requerido para descomponer una muestra de 5.00 g. (*b*) Encuentre también el volumen de $CO_2$ formado cuando se mide seco a 22.4 °C y 758 mm de Hg. (*c*) ¿Cuál sería el volumen del gas si se recogiera en las mismas condiciones sobre $H_2O$ (previamente saturado con $CO_2$)?

31-31. ¿Qué peso de muestra de $CaCO_3 + SiO_2$ debe tomarse para que el número de ml de $CO_2$ obtenidos al tratar la muestra con ácido y midiendo el $CO_2$ seco a 18 °C y 763 mm de Hg, sea igual al porcentaje de CaO en la muestra?

**31-32.** ¿Qué volumen total de gas ($N_2 + CO_2$) medido seco a 20 °C y 755 mm de Hg podría obtenerse con la combustión de 0.2010 g de $CO(NH_2)_2$ (urea)?

**31-33.** Si en el análisis de una muestra de 1.00 g de carbonato se obtuvieron 18.0 ml de $CO_2$ medido sobre agua (previamente saturada con $CO_2$) a 18 °C y 763 mm de Hg, encuentre el porcentaje de C combinado en la muestra.

**31-34.** Calcule el volumen de $O_2$ requerido para oxidar una muestra de Fe que pesa 0.9000 g, suponiendo que el producto de la combustión es 60.0% de $Fe_2O_3$ y 40.0% de $Fe_3O_4$ y que el gas se mide seco a 21 °C y 756 mm de Hg.

**31-35.** La descomposición de $A$ g de indol dio 16.42 ml de $N_2$ cuando se midió sobre agua a 27 °C y 758 mm de Hg. La combustión en $O_2$ de una muestra que pesa 1.333$A$ g incrementó el peso de un bulbo de KOH en 0.6026 g y el de un tubo de $CaCl_2$, en 0.1078 g. Calcule la fórmula empírica del indol.

**31-36.** Un gas acuoso tiene la siguiente composición: 33.4% de CO, 8.9% de hidrocarburos no saturados, 3.9% de $CO_2$, 7.9% de $N_2$, 10.4% de hidrocarburos saturados, 34.6% de $H_2$ y 0.9% de $O_2$. Si una muestra de 100 ml se pasa a través de los siguientes absorbentes en el orden dado hasta que se alcanza un volumen constante en cada caso, ¿cuál es la lectura volumétrica después de cada tratamiento: (*a*) KOH, (*b*) $Br_2$-$H_2O$, (*c*) pirogalol, (*d*) CuCl amoniacal?

**31-37.** Si la reacción de combustión y las relaciones volumétricas del buteno, $C_4H_8$, estuvieron incluidas en la tabla 5, ¿cuáles serían la ecuación y los valores numéricos?

**31-38.** Si 12.0 g de carbono se someten a combustión en 31.3 litros de $O_2$ (condiciones estándares), ¿cuál es la composición porcentual en volumen de la mezcla de gas después de la combustión?

**31-39.** Suponga que el aire contiene 20.9 partes en volumen de $O_2$ y 79.1 partes de $N_2$. Si 100 partes de aire se mezclan con 95 partes de $H_2$ (ambos medidos a 20 °C y 760 mm de Hg) y la mezcla se explota, ¿cuáles son los volúmenes relativos de los componentes del gas residual después de enfriar a 20 °C y 760 mm de Hg?

**31-40.** Las siguientes mediciones se hicieron bajo las mismas condiciones: Volumen de gas tomado = 95.3 ml; volumen de $O_2$ agregado = 40.8 ml; volumen de gas después de la combustión y del enfriamiento = 40.1 ml. Encuentre la composición porcentual del gas suponiendo que es una mezcla de $H_2$ y $N_2$.

**31-41.** ¿Cuál es la composición porcentual de una mezcla de $H_2$, CO y $CH_4$, si el volumen que se consume en la combustión de $O_2$ y el volumen de $CO_2$ producido son cada uno igual a las tres cuartas partes del volumen original que se tomó?

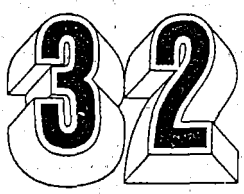
**31-42.** Un volumen conocido de una mezcla de $CH_4$, CO y $N_2$ se explota en un exceso de aire. Demuestre por medio de ecuaciones que la composición porcentual de la mezcla no puede determinarse midiendo la contracción en volumen y el volumen de $O_2$ consumido.

**31-43.** Se sabe que cierto gas iluminante contiene los siguientes componentes: $H_2$, $CH_4$, $CO_2$, $N_2$, $O_2$, CO e hidrocarburos insaturados. Calcule la composición del gas, a partir de los datos siguientes: muestra tomada = 99.5 ml; volumen después del tratamiento con KOH = 97.6 ml; después del tratamiento con $Br_2$ = 94.4 ml; después del tratamiento con pirogalol = 93.8 ml; después del tratamiento con CuCl = 85.1 ml; gas residual

tomado para la combustión = 12.0 ml; volumen de $O_2$ agregado = 20.2 ml; volumen residual después de la combustión y enfriamiento = 11.8 ml; $CO_2 + O_2$ remanentes combinados = 11.4 ml.

**31-44.** Se sabe que cierto gas natural contiene $CH_4$, $N_2$ y $CO_2$. Se pasa una muestra de 50 ml en KOH y se encuentra que el volumen del gas residual es de 49.6 ml. De este gas residual se toman 20.0 ml y se agrega un exceso de aire. La combustión y el enfriamiento originan una reducción en el volumen total, de 38.4 ml. Encuentre la composición porcentual del gas original.

**31-45.** Un gas de un horno de fundición tiene la siguiente composición: 12.5% de $CO_2$, 26.8% de CO, 3.6% de $H_2$ y 57.1% de $N_2$. Si una muestra de 100 ml se pasa por una solución de KOH, ¿cuál será el volumen del gas residual? Si a 50.0 ml de este gas residual se le agregan 25.0 ml de $O_2$ y la mezcla se explota, ¿cuál será el nuevo volumen del gas después de enfriarse y cuál será su composición porcentual?



# Determinaciones de Grupos Funcionales

## 32-1 Aplicaciones de los procedimientos inorgánicos a las determinaciones orgánicas

Muchos grupos funcionales de los compuestos orgánicos pueden determinarse cuantitativamente utilizando, en parte al menos, los métodos analíticos convencionales. Tales determinaciones se ilustran en los problemas que se dan en este capítulo. En cada caso se incorpora el material descriptivo necesario en el enunciado del problema. Sólo se necesita un conocimiento muy elemental de la Química Orgánica.

### PROBLEMAS

***32-1.** Las aminas primarias, secundarias y terciarias ($RNH_2$, $RN{\cdot}R'H$, $RN{\cdot}R'R''$) en solución de ácido acético glacial pueden titularse cuantitativamente con $HClO_4$ (por ejemplo, $RNH_2 + H^+ \longrightarrow RNH_3^+$). El punto final puede determinarse potenciométricamente o por medio de un indicador adecuado.

Las aminas primarias y secundarias, mas no las terciarias, pueden acetilarse (reaccionar con anhídrido de ácido acético) (por ejemplo, $C_6H_5NH_2 + (CH_3CO)_2O \longrightarrow C_6H_5NH{\cdot}OCH_3 + CH_3COOH$ y $C_6H_5NHCH_3 + (CH_3CO)_2O \longrightarrow C_6H_5NCH_3{\cdot}OCH_3 + CH_3COOH$) y los productos acetilados no titularse con $HClO_4$. Además, las aminas primarias, pero no las secundarias o terciarias, reaccionan con el salicilaldehído $HO{\cdot}C_6H_4{\cdot}CHO$, para formar bases débiles Shiff que no se titulan con $HClO_4$.

Dada una mezcla de anilina (peso molecular = 93), metil anilina (peso molecular = 107), dimetil anilina (peso molecular = 121) y material inerte. La mezcla de muestra que pesa 1.20 g se disuelve en ácido acético glacial y tres porciones $\frac{1}{5}$ alícuotas separadas se tratan como sigue: una porción se titula con $HClO_4$ 0.100 *M* en solución de ácido acético glacial y se requieren 17.0 ml. Una segunda porción es acetilada y la solución resultante requiere 11.0 ml del $HClO_4$. La tercera porción se trata con salicilaldehído y la solución resultante requiere 15.0 ml del $HClO_4$. (*a*) ¿Cuál es el porcentaje de material inerte en la mezcla original?

La solución de $HClO_4$ se estandariza convenientemente contra una cantidad pesada de biftalato de potasio, el cual en ácido acético glacial actúa como

una base y se titula ácido ftálico normal. (*b*) ¿Cuál es la normalidad del $HClO_4$ 0.100 *M* mencionado cuando se usa como ácido en una titulación convencional en solución acuosa?

32-2. En el problema 32-1 sustituya la anilina y sus derivados por la toluidina ($CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$) y sus derivados metílicos y dimetílicos similares y determine el porcentaje de cada uno en la mezcla original.

*32-3. Una solución ácida de Ti(III) es un agente reductor muy poderoso y útil para determinar el hierro mediante la titulación por reducción, usando KCNS como indicador. Es aún más útil en la determinación volumétrica de los grupos nitro, nitroso y azo en los compuestos orgánicos. Las ecuaciones generalizadas para estas titulaciones son $Fe^{3+} + Ti^{3+} \longrightarrow Fe^{++} + Ti^{4+}$; $RNO_2 + 6Ti^{3+} + 6H^+ \longrightarrow RNH_2 + 6Ti^{4+} + 2H_2O$; $RNO + 4Ti^{3+} + 4H^+ \longrightarrow RNH_2 + 4Ti^{4+} + H_2O$; $RN{=}NR' + 4Ti^{3+} + 4H^+ \longrightarrow RNH_2 + R'NH_2 + 4Ti^{4+}$. Todas estas titulaciones se realizan en una atmósfera inerte.

Se prepara una solución ácida de $TiCl_3$ y se encuentra que 1.00 ml reducirá justamente 1.02 ml de una solución de sulfato férrico de la cual 1.00 ml ≈ 7.98 mg de $Fe_2O_3$. Se trata una porción $\frac{1}{5}$ alícuota de una solución agua-etanol de *p*-nitroanilina con 25.0 ml de la solución de Ti(III) y el exceso de Ti(III) requiere 15.0 ml de la solución férrica estándar. ¿Cuántos milimoles de nitroanilina se encontraban en la solución original agua-etanol?

32-4. En la titulación de los siguientes compuestos con $TiCl_3$ (véase el problema 32-3), ¿qué fracción del peso formular representa el peso equivalente en cada caso? (*a*) Nitrosobenceno, (*b*) dinitroanilina, (*c*) nitrato de bencilo, (*d*) fenilhidroxilamina, (*e*) azobenceno, (*f*) 2,4-dinitrofenilhidrazina.

*32-5. Muchos compuestos que contienen un grupo metoxi ($-OCH_3$) o un grupo etoxi ($-OC_2H_5$) pueden determinarse por el método de Zeisel en el cual el compuesto se calienta con HI, de donde el radical alkil del grupo alcoxil se desprende como yoduro gaseoso: $R{\cdot}OCH_3 + HI \longrightarrow R{\cdot}OH + CH_3I$; $R{\cdot}OC_2H_5 + HI \longrightarrow R{\cdot}OH + C_2H_5I$. Aunque el yoduro de metilo o etilo, después de los pasos adecuados de purificación, puede convertirse en AgI y pesarse como tal, es más factible utilizar un proceso volumétrico con el producto purificado. Aquí, el yoduro de alkilo se absorbe y se oxida con $Br_2$ de acuerdo con la ecuación: $RI + 3Br_2 + 3H_2O \longrightarrow RBr + HIO_3 + 5HBr$. Después de destruir todo exceso de $Br_2$ con ácido fórmico, el $HIO_3$ se determina yodimétricamente por el método convencional ($IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O$) usando tiosulfato como titulante.

Una muestra de anisol ($C_6H_5OCH_3$, peso formular = 108) contiene materia inerte y pesa 20.0 mg. Cuando se corre con el procedimiento de Zeisel, se requieren 20.0 ml de solución de $Na_2S_2O_3$ (1.00 ml ≈ 12.5 mg de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$). (*a*) ¿Cuál es el porcentaje de pureza del anisol? (*b*) Escriba la ecuación de la acción del ácido fórmico mencionado en dicha descripción.

32-6. Una muestra de compuesto puro que pesa 21.0 mg y contiene varios grupos $OCH_3$ tiene un peso molecular de 266. Cuando se analiza por el método de Zeisel (véase el problema 32-5), se requieren 28.4 ml de solución de $Na_2S_2O_3$ (de la cual, cada ml equivale en un proceso yodimétrico a 0.100 milimoles de Cu). (*a*) Calcule el número de grupos metoxi por molécula del compuesto. (*b*) ¿Qué peso de AgI se habría obtenido si el mismo peso de muestra se hubiese analizado mediante la modificación gravimétrica?

*32-7. Los aminoácidos pueden determinarse midiendo el volumen de gas $N_2$ que se desprende en sus reacciones con ácido nitroso (método de Van Slyke), por ejemplo, $CHCH_3NH_2COOH + HNO_2 \longrightarrow CHOHCH_3COOH + N_2 + H_2O$ (compare $NH_3 + HNO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$; nótese que sólo la mitad del $N_2$ liberado proviene de la amina).

Otro método consiste en titular el aminoácido en un solvente no acuoso como el ácido acético glacial. En este caso el titulante es el ácido perclórico, el cual titula el grupo amino (por ejemplo, $CHCH_3NH_2COOH + HClO_4 \longrightarrow (CHCH_3NH_3COOH)^+ + ClO_4^-$).

Una muestra de glicina, $CH_2NH_2COOH$, se titula en una solución de ácido acético glacial y se utiliza una pipeta de 50.0 ml de $HClO_4$ 0.100 *N*. Después, el exceso de $HClO_4$ se titula con una solución de ácido acético glacial, que es 0.150 *N* en acetato de sodio disuelto, del cual se requieren 16.0 ml para dar un cambio de color con un indicador adecuado ($HClO_4 + CH_3COONa \longrightarrow NaClO_4 + CH_3COOH$). ¿Qué volumen de gas $N_2$ (cuando se mide sobre agua a 770 mm de Hg y 20 °C) se habrían desprendido si el mismo peso de la mezcla se hubiese analizado por el método de Van Slyke?

*32-8. La determinación del etilenglicol puede realizarse permitiéndole reposar en una solución acuosa en contacto con un volumen medido de peryodato: $CH_2OH{\cdot}CH_2OH + IO_4^- \longrightarrow 2HCHO + IO_3^- + H_2O$. La solución que contiene el exceso de $IO_4^-$ se trata después con un volumen medido de solución de As(III), la cual, en presencia de $NaHCO_3$ reduce el $IO_4^-$ pero no el $IO_3^-$. Después, el exceso de As(III) se titula con $I_2$ estándar. De los siguientes datos, calcule el número de g de glicol presentes en la solución original. (*Nota:* La concentración del peryodato no se requiere en el cálculo.) Porciones alícuotas tomadas para el análisis = $\frac{1}{10}$ volumen de $NaIO_4$ agregado = 25.00 ml; volumen de As(III) estándar agregado = 23.50 ml; la solución de As contenía 40.00 milimoles de $As_2O_3$ por litro; volumen de $I_2$ 0.1300 *N* requerido para el exceso de As(III) = 2.00 ml. En una corrida piloto en 5.00 ml del $NaIO_4$, se agregaron 15.00 ml del As(III) y el exceso requirió 3.08 ml del $I_2$ estándar.

*32-9. El fenol, $C_6H_5OH$ y ciertos fenoles substitutos pueden determinarse por el proceso de bromación, en el cual, una cantidad medida de un exceso de $KBrO_3 + KBr$ se agrega a la solución ácida y el $Br_2$ liberado ($BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \longrightarrow 3Br_2 + 3H_2O$) reemplaza un número definido de hidrógenos en el anillo bencénico. El fenol en sí forma 2,4,6-tribromofenol ($C_6H_5OH + 3Br_2 \longrightarrow C_6H_4Br_3OH + 3HBr$). El $Br_2$ sobrante libera $I_2$ de un exceso agregado de KI ($Br_2 + 2I^- \longrightarrow I_2 + Br^-$) y el $I_2$ se titula con tiosulfato estándar. El ácido salicílico es un fenol con un orto-grupo carboxilo en grupo hidroxilo. Forma un tribromofenol con el $Br_2$ como en el caso de arriba, junto con $CO_2$ del grupo carboxilo. El ácido acetilsalicílico (aspirina) reacciona de modo similar. Algunos fenoles (por ejemplo, el paranitrofenol) forman productos dibromo; otros (como el $\beta$-naftol) toman sólo un átomo de bromo por molécula.

Una solución de salicilato de sodio (peso molecular = 160.1) se bromina con una pipeta de 25.0 ml de $KBrO_3$ en solución, que contiene 33.33 milimoles de $KBrO_3$ y 80 g de KBr por litro. Después que se completa la reacción, la solución se trata con un exceso de KI y el $I_2$ liberado requiere 26.0 ml de solución de $Na_2S_2O_3$ 0.150 *N*, como se usa en los procesos yodimétricos. ¿Cuántos g de salicilato de sodio estaban presentes en la solución original?

*32-10. Muchas aminas aromáticas, como los fenoles, pueden determinarse por bromination (véase el problema 32-9) y en la mayoría de los casos, los átomos de bromo reemplazan tres hidrógenos del anillo bencénico. Esto es verdadero de cierta amina que pesa

0.0434 g, la cual se trata con KBr y 0.800 milimoles de $KBrO_3$. La solución resultante, cuando se trata con exceso de KI, libera una cantidad de $I_2$ que sería capaz de oxidar, en solución neutra, a 0.500 milimoles de $As_2O_3$. ¿Cuál es el peso molecular de la amina?

**32-11.** (*a*) ¿Qué volumen *neto* de una solución de $KBrO_3$ (0.0500 *N* como sal de potasio) requeriría una tableta de aspirina de 5 granos para su bromination (véase el problema 32-9)? (*b*) ¿Cuántos g de $\beta$-naftol serían brominados por ese volumen neto del $KBrO_3$? (Pesos moleculares: ácido acetilsalicílico = 180; $\beta$-naftol = 144, 1.000 g = 15.43 granos.)

***32-12.** Un método común para la determinación cuantitativa de los grupos hidroxilo en los alcoholes primarios y secundarios y en los fenoles consiste primero en reemplazar el hidrógeno del grupo hidroxilo, con un grupo acetil, por medio del anhídrido acético ("acetilación") y después en añadir agua y titulando con NaOH el ácido acético resultante de la acetilación y del exceso de anhídrido acético:

$$R(OH)_n + n(CH_3CO)_2O \longrightarrow R(OCOCH_3)_n + nCH_3COOH$$
$$(CH_3CO)_2O + H_2O \longrightarrow 2CH_3COOH$$

Se hace una corrida piloto en el reactivo. Para propósitos de cálculos, es importante notar que cada grupo hidroxilo orgánico da una molécula de ácido acético y que cada molécula de anhídrido acético da dos moléculas de ácido acético.

Una muestra de alcohol benzílico, $C_6H_5CH_2OH$, disuelta en un solvente inerte, se acetila con 3.00 ml de una mezcla de anhídrido acético y la solución resultante, después de añadir agua requiere de 3.30 ml de NaOH 0.550 *N* para su neutralización. Una porción separada de 3.00 ml de la mezcla acetilante, después de añadir agua, requiere 7.50 ml del NaOH. ¿Cuántos g de alcohol benzílico estaban presentes en la solución original?

**32-13.** Los fenoles, como los alcoholes, pueden acetilarse (véase el problema 32-12). Un fenol puro sustituido que contiene sólo un grupo hidroxilo, pesa 0.222 g y en un solvente inerte se trata con cierto volumen de mezcla de anhídrido acético. La solución resultante después de dilución requiere 7.00 ml de NaOH (1.00 ml $\approx$ 0.600 milimoles de biftalato de potasio). Una corrida en blanco del mismo volumen de reactivo requiere 10.33 ml del NaOH. ¿Cuál es el peso molecular del fenol?

***32-14.** Los alcoholes primarios y secundarios pueden determinarse no sólo por acetilación (véase el problema 32-1) sino también por un proceso similar de "ftalación", en el cual el alcohol reacciona con un anhídrido ftálico de acuerdo con la ecuación general

$$R(OH) + C_6H_4(CO)_2O \longrightarrow C_6H_4COORCOOH$$

Cuando se trata con agua, el exceso de anhídrido se hidroliza:

$$C_6H_4(CO)_2O + H_2O \longrightarrow 2C_6H_4(COOH)_2$$

y el ácido ftálico y el éster del ácido ftálico se titulan con NaOH estándar. Se hace una corrida piloto con un volumen igual de reactivo.

Una muestra que contiene 10.0 miliequivalentes de hidroxilo alcohólico se trata con cinco veces el volumen de reactivo de anhídrido ftálico teóricamente necesario para realizar la ftalación y la mezcla se calienta con agua y se titula con NaOH estándar. (*a*) ¿Cuántos miliequivalentes de NaOH se requerirán en la titulación? (*b*) ¿Cuál es la diferencia entre el número de miliequivalentes de NaOH usados en la titulación de la muestra y el de un piloto en un volumen similar de reactivo?

*32-15. Los alcoholes polihídricos en los cuales los grupos hidroxilos están fijos a átomos de carbono adyacentes pueden oxidarse cuantitativamente mediante un exceso de ácido peryódico (reacción de Malaprade). Aunque la forma más común del ácido peryódico es $H_5IO_6$, puede considerarse como una forma hidratada del ácido metaperyódico, $HIO_4$.

Los alcoholes polihídricos comunes son el glicol y el glicerol. Sus reacciones con el ácido metaperyódico son, respectivamente, $CH_2OH{-}CH_2OH + HIO_4 \longrightarrow 2HCHO + HIO_3 + H_2O$ y $CH_2OH{-}CHOH{-}CH_2OH + 2HIO_4 \longrightarrow 2HCHO + HCOOH + 2HIO_3 + H_2O$. Puesto que el $HIO_4$ y el $HIO_3$ liberan diferentes cantidades de $I_2$ de una solución ácida de KI ($IO_4^- + 7I^- + 8H^+ \longrightarrow 4I_2 + 4H_2O$; $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O$), puede utilizarse un proceso yodimétrico para determinar los alcoholes de este tipo.

Una solución acuosa de glicerol (peso molecular = 92.07) se trata con 50.0 ml de solución de $HIO_4$, que es 0.0500 *N* como ácido. Después que la oxidación se ha completado, la adición de ácido y un exceso de KI libera suficiente yodo como para requerir 60.0 ml de solución de $Na_2S_2O_3$ 0.200 *M* para su reducción. ¿Cuántos g de glicerol estaban presentes en la solución acuosa original?

32-16. La reacción de Malaprade (véase el problema 32-15) se aplica a una solución acuosa que contiene 0.150 g de glicol (peso molecular = 62.07). Se usa una pipeta de 50.0 ml de $H_5IO_6$ 0.0600 *M*. ¿Qué volumen de $Na_2S_2O_3$ en solución, que es 0.500 *N* como sal de sodio, se requerirá para titular el yodo liberado?

*32-17. Se sabe que una muestra de glicerol (peso formular = 92.0) contiene agua como única impureza. La muestra, que pesa 0.1000 g, se trata con una pipeta de ácido peryódico, siendo la cantidad en exceso de la requerida para originar la oxidación del glicerol, la cual tiene lugar de acuerdo con la ecuación dada en el problema 32-15. Después la mezcla resultante se trata con exceso de KI + ácido y tanto el ácido yódico formado por la reacción, como el exceso de ácido peryódico arriba del agregado, liberan yodo libre (véanse las ecuaciones del problema 32-15). Se encuentra que el $I_2$ total liberado requiere 80.0 ml de $Na_2S_2O_3$M/5 para una titulación yodimétrica convencional. En una corrida piloto por separado, una pipeta similar del $HIO_4$, cuando se trata con un exceso de KI + ácido, libera una cantidad de $I_2$ que requiere 20.0 milimoles de $Na_2S_2O_3$ para su titulación. ¿Qué porcentaje de agua se demuestra estar presente en la muestra de glicerol?

*32-18. Si el agua presente en el glicerol del problema 32-17 se hubiese determinado por medio de una titulación de Karl Fischer en la cual una muestra que pesa 0.1000 g se hubiese titulado con una solución especialmente preparada de $I_2$ y de $SO_2$ en una mezcla de metanol-piridina, ¿cuántos milimoles de $I_2$ se hubiesen utilizado en la titulación? La reacción de titulación *neta* puede representarse por la ecuación $H_2O + I_2 + SO_2 + CH_3OH \longrightarrow 2HI + CH_3HSO_4$. (El punto final queda indicado por la aparición inicial del color café del Exceso de $I_2$, aunque la titulación potenciométrica es la que más se utiliza.)

# SÉPTIMA PARTE

## Determinaciones analíticas comunes

# Determinaciones Analíticas Comunes

Los siguientes métodos son los que por lo general se utilizan en las determinaciones gravimétricas y volumétricas de los elementos y radicales más comunes. Se dan en la forma más simplificada, principalmente para servir como referencia para resolver los problemas de este libro. También pueden ser un material de apoyo para el instructor al idear problemas para los exámenes y otros propósitos especiales. Sólo se incluyen unos cuantos métodos colorimétricos (aplicables en general a constituyentes a muy baja concentración). Se omiten los métodos instrumentales especiales.

## ALUMINIO

Precipitado con $NH_4OH$ como $Al(OH)_3$, incinerado y pesado como $Al_2O_3$.

Precipitado con 8-hidroxiquinolina (oxina) como $Al(C_9H_6NO)_3$ y pesado como tal o incinerado y pesado como $Al_2O_3$.

Precipitado con oxina como en el caso anterior y el precipitado disuelto en HCl. Agregado KBr y titulado la oxina con $KBrO_3$ estándar hasta la desaparición del color del rojo de metilo o cualquier otro indicador adecuado. El indicador se oxida por el exceso de bromato + bromuro a un producto incoloro. Ecuación neta para la titulación de la oxina: $3C_9H_6NOH + 2BrO_3^- + 4Br^- + 6H^+ \longrightarrow 3C_9H_4NBr_2OH + 6H_2O$. Véase la sección 12-9.

*Determinación colorimétrica.* Color rojo con sal de amonio del ácido aurintricarboxílico o con alizarina.

## AMONIO

(Véase el Nitrógeno)

## ANTIMONIO

Precipitado como $Sb_2S_3$ o $Sb_2S_5$, incinerado en atmósfera inerte y pesado como $Sb_2S_3$.

Precipitado como $Sb_2S_3$ o $Sb_2S_5$, calentado con $NH_4OH + H_2O_2$, incinerado al aire y pesado como $Sb_2O_4$.

En *aleaciones*. Dejado como residuo del $Sb_2O_5$ hidratado al tratar la aleación con $HNO_3$ ($6\underline{Sb} + 10NO_3^- + 10H^+ \longrightarrow 3\underline{Sb_2O_5} + 10NO + 5H_2O$). El residuo calcinado al aire hasta $Sb_2O_4$. El estaño debe eliminarse.

Titulado en solución helada de HCl, de valencia 3 a 5 con $KMnO_4$ estándar ($5SbCl_4^- + 2MnO_4^- + 12H_2O \longrightarrow 5H_3SbO_4 + 2Mn^{++} + 20Cl^- + 9H^+$).

Titulado de valencia 3 a 5 con $KBrO_3$ (+KBr) en solución de HCl hasta la desaparición del color del rojo de metilo o algún otro indicador colorante adecuado. El colorante se oxida por el exceso de $KBrO_3 + KBr$ a un producto incoloro. Ecuación neta de titulación: $3SbCl_4^- + BrO_3^- + 9H_2O \longrightarrow 3H_3SbO_4 + Br^- + 12Cl^- + 9H^+$.

Titulado de valencia 3 a 5 con $I_2$ en una solución que se conserva casi neutral con exceso de $NaHCO_3$ ($SbO_3^{3-} + I_2 + 2HCO_3^- \longrightarrow SbO_4^{3-} + 2I^- + 2CO_2 + H_2O$). En esta titulación el antimonio a menudo es mantenido como tartrato complejo.

Titulado en solución fuerte de HCl de valencia 3 a 5 con $KIO_3$ estándar ($2SbCl_4^- + IO_3^- + 5H_2O \longrightarrow 2H_3SbO_4 + ICl_2^- + 6Cl^- + 4H^+$). Se forma $I_2$ como producto intermedio, dando un color violeta con cloroformo. La titulación es hasta la desaparición de este color.

Llevado a la forma 5-valente y la solución de HCl tratada con KI. Titulado el $I_2$ liberado con $Na_2S_2O_3$ estándar ($H_3SbO_4 + 2I^- + 4Cl^- + 5H^+ \longrightarrow SbCl_4^- + I_2 + 4H_2O$).

*Determinación colorimétrica.* Intensidad de color de la suspensión coloidal de $Sb_2S_3$.

## ARSÉNICO

Precipitado como $As_2S_3$ de una solución de HCl 9 *N*, con $H_2S$ y pesado como tal.

Precipitado el arsenato, de una solución amoniacal como $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$, incinerado y pesado como $Mg_2As_2O_7$.

Precipitado con iones uranilo como $UO_2NH_4AsO_4 \cdot xH_2O$ calcinado como tal hasta $U_3O_8$ y pesado.

Precipitado como arsenato, de una solución neutra de $Ag_3AsO_4$. Disuelto el precipitado en $HNO_3$ y titulado el $Ag^+$ con KCNS estándar con indicador de alumbre férrico ($Ag^+ + CNS^- \longrightarrow \underline{AgCNS}$).

Titulado de valencia 3 a 5 con $I_2$ estándar en una solución que se conserva casi neutra con exceso de $NaHCO_3$ ($AsO_3^{3-} + I_2 + 2HCO_3^- \longrightarrow AsO_4^{3-} + 2I^- + 2CO_2 + H_2O$).

Titulado en solución fuerte de HCl con $KIO_3$ estándar ($2As_4^{3-} + IO_3^- + 2Cl^- + 5H_2O \longrightarrow 2H_3AsO_4 + ICl_2^- + 4H^+$). Se forma $I_2$ libre como producto in-

termedio dando color violeta con indicador de cloroformo. Se titula hasta la desaparición de este color.

Titulado de valencia 3 a 5 con $KBrO_3$ (+KBr) estándar, en solución de HCl hasta la desaparición del color del rojo de metilo o algún otro indicador colorante. El colorante se oxida por el exceso de $KBrO_3$ + KBr a un producto incoloro. Ecuación neta de titulación: $3As^{3+} + BrO_3^- + 9H_2O \longrightarrow 3H_3AsO_4 + Br^- + 9H^+$.

*Cantidades pequeñas.* Reducido en solución ácida con Zn y desprendido como gas $AsH_3$. Descompuesto el arsino a As y el color comparado con los estándares. O absorbido el $AsH_3$ en un volumen medido de solución de $I_2$. Titulado el exceso de $I_2$ con $Na_2S_2O_3$ estándar $Na_2S_2O_3$ ($AsH_3 + 4I_2 + 4H_2O \longrightarrow H_3AsO_4 + 8I^- + 8H^+$).

*Determinación colorimétrica.* Desprendido como $AsH_3$, que da una coloración oscura sobre papel de $HgBr_2$ o sobre cristal de $AgNO_3$.

## AZUFRE

*Sulfato.* Precipitado como $BaSO_4$ y pesado como tal.

*Sulfato (método de Hinman).* Agregado el exceso de solución ácida de $BaCrO_4$ ($SO_4^= + Ba^{++}CrO_4^= \longrightarrow \underline{BaSO_4} + CrO_4^=$). Agregado el exceso de $NH_4OH$ al exceso de precipitado de $BaCrO_4$. Filtrado $BaSO_4 + BaCrO_4$ combinados. Acidificado el filtrado, tratado con esceso de KI y titulado el $I_2$ liberado con $Na_2S_2O_3$ estándar ($Cr_2O_7^= + 6I^- + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$). En la titulación, cada $Cr_2O_7^=$ equivale a $2SO_4^=$.

*Sulfato.* Precipitado con hidrocloruro de benzidina, dando $C_{12}H_8(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$. Titulada la suspensión del precipitado con NaOH estándar, el cual actúa sólo sobre el $H_2SO_4$.

*Sulfuro (método de evolución para aleaciones).* Desprendido como $H_2S$ mediante la acción del HCl y atrapado en solución amoniacal de $ZnSO_4$. Acidificada la solución y titulado el $H_2S$ con $I_2$ estándar o con $KIO_3$ + KI estándar usando indicador de almidón ($H_2S + I_2 \longrightarrow \underline{S} + 2H^+ + 2I^-$).

*Sulfuro.* Oxidado a sulfato, precipitado como $BaSO_4$ y pesado.

*Sulfito.* Oxidado con $Br_2$ o con $H_2O_2 + NH_4OH$, precipitado como $BaSO_4$ y pesado como tal.

*Sulfito.* Titulado con $I_2$ estándar usando indicador de almidón ($SO_3^= + H_2O + I_2 \longrightarrow SO_4^= + 2I^- + 2H^+$).

*Peroxidisulfato.* Agregada la cantidad medida de $FeSO_4$ y titulado el exceso ferroso con $KMnO_4$ estándar $KMnO_4$ ($S_2O_8^= + 2Fe^{++} \longrightarrow 2SO_4^= + 2Fe^{3+}$).

*Tiosulfato.* Titulado con $I_2$ estándar ($2S_2O_3^= + I_2 \longrightarrow S_4O_6^= + 2I^-$).

*Tiocianato.* Agregada la cantidad medida de $AgNO_3$ y titulado exceso de $Ag^+$ con KCNS estándar KCNS ($CNS^- + Ag^+ \longrightarrow \underline{AgCNS}$).

*Tiocianato.* Precipitado como $Cu_2(CNS)_2$ con $\underline{H_2SO_3} + CuSO_4$ y pesado como tal.

*Tiocianato.* Titulado con $AgNO_3$ estándar usando indicador de adsorción como en el caso del cloruro del bromuro.

*Hiposulfito.* Agregado el $AgNO_3$ amoniacal [$S_2O_3^{=} + 2Ag(NH_3)_2^{+} + 2H_2O \longrightarrow \underline{2Ag} + 2SO_3^{=} + 4NH_4^{+}$]. Disuelto el precipitado de plata en $HNO_3$ y titulado con KCNS estándar usando indicador de alumbre férrico.

*Tiocianato (determinación colorimétrica).* Color rojo con iones férricos.

## BARIO

Precipitado como $BaSO_4$, calcinado y pesado como tal.

Precipitado como $BaCrO_4$ y pesado como tal.

Precipitado con $(NH_4)_2CO_3$ como $BaCO_3$, calcinado y pesado como tal.

Precipitado como $BaCrO_4$. Disuelto el precipitado en exceso de $FeSO_4$ ($+H_2SO_4$) estándar y el exceso de $Fe^{++}$ titulado con $KMnO_4$ estándar ($\underline{BaCrO_4} + 3Fe^{++} + 8H^{+} + SO_4^{=} \longrightarrow 3Fe^{3+} + Cr^{3+} + \underline{BaSO_4} + 4H_2O$).

Precipitado como $BaCrO_4$ y el precipitado en KI + HCl diluido. Titulado el $I_2$ liberado con $Na_2S_2O_3$ estándar ($\underline{2BaCrO_4} + 6I^{-} + 16H^{+} \longrightarrow 2Ba^{++} + 3I_2 + 8H_2O$).

## BERILIO

Precipitado con $NH_4OH$ como $Be(OH)_2$, calcinado y pesado como BeO.

Precipitado de una solución amoniacal, con 8-hidroxiquinolina como $Be(C_9H_6NO)_2$, calcinado y pesado como BeO.

Precipitado como $BeNH_4PO_4$, calcinado y pesado como $Be_2P_2O_7$.

## BISMUTO

Precipitado con $H_2S$ como $Bi_2S_3$ y pesado como tal.

Precipitado como carbonato básico, calcinado y pesado como $Bi_2O_3$.

Precipitado como BiOI con KI en caliente, solución ácida muy débil y pesado como tal.

Precipitado con cupferron, calcinado y pesado como $Bi_2O_3$.

Precipitado como $BiPO_4$ y pesado como tal.

Electrolizado y pesado como Bi.

Precipitado como oxalato, $(BiO)_2C_2O_4$, disuelto el precipitado en $H_2SO_4$ diluido y el oxalato titulado con $KMnO_4$ estándar.

Reducido con ácido hipofosforoso a Bi y pesado como tal.

*Determinación colorimétrica.* Color amarillo con KI + $HNO_3$ diluido.

## BORO

Borato calentado con metanol y el borato metílico volátil pasado a través de una cantidad pesada de cal calcinada: $2B(OCH_3)_3 + CaO + 3H_2O \longrightarrow$

$6CH_3OH + \underline{Ca(BO_2)_2}$. El material se vuelve a calcinar y se pesa. Aumento en peso = $B_2O_3$.

Borato tratado como antes con metanol e hidrolizado el borato metílico: $B(OCH_3)_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3BO_3 + 3CH_3OH$. El $CH_3OH$ eliminado por evaporación y el $H_3BO_3$ titulado con NaOH estándar en presencia de glicerol (u otro alcohol polihídrico). Sólo un hidrógeno de $H_3BO_3$ reacciona.

*Determinación colorimétrica.* Mancha roja en papel de cúrcumuna.

## BROMO

*Bromato.* Agregado el exceso de KI en presencia de ácido y titulado el $I_2$ liberado con $Na_2S_2O_3$ estándar ($BrO_3^- + 6I^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + Br^- + 3H_2O$).

*Bromato.* Agregada la cantidad medida de $As_2O_3$ (disuelta en $NaHCO_3$). Acidificada la solución, hervida, neutralizada con $NaHCO_3$ y titulado el exceso de arsenito con $I_2$ estándar ($BrO_3^- + 3H_3AsO_3 \longrightarrow 3H_3AsO_4 + Br^-$; $AsO_3^{3-} + I_2 + 2HCO_3^- \longrightarrow AsO_4^{3-} + 2I^- + 2CO_2 + H_2O$).

*Bromato.* Reducido a bromuro con $H_2SO_3$, el cual se determina precipitando con $AgNO_3$ y pesando como AgBr.

*Bromo.* Titulado con $AgNO_3$ estándar, usando eosina o algún indicador de adsorción.

*Bromo libre.* Agregado el exceso de KI y titulado el $I_2$ liberado con $Na_2S_2O_3$ ($Br_2 + 2I^- \longrightarrow I_2 + 2Br^-$).

*Bromuro.* Precipitado como AgBr y pesado como tal.

*Bromuro. Método de Volhard.* Precipitado como AgBr con cantidad medida de $AgNO_3$ y el exceso de $Ag^+$ titulado con KCNS estándar usando indicador de alumbre férrico ($Ag^+ + CNS^- \longrightarrow AgCNS$).

## CADMIO

Precipitado como CdS, convertido a $CdSO_4$ y pesado como tal.

Depositado electrolíticamente como Cd y pesado como tal.

Precipitado como CdS y titulado el precipitado con $I_2$ estándar, en presencia de HCl ($\underline{CdS} + I_2 \longrightarrow Cd^{++} + \underline{S} + 2I^-$).

Precipitado como $CdNH_4PO_4 \cdot H_2O$ y pesado como tal o calcinado y pesado como $Cd_2P_2O_7$.

Precipitado con 8-hidroxiquinolina (oxina) como $Cd(C_9H_6NO)_2 \cdot 2H_2O$ y el precipitado disuelto en HCl. El KBr es agregado y la oxina titulada con $KBrO_3$ como en el caso del magnesio. (Véase.)

## CALCIO

Precipitado como $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, calcinado a baja temperatura y pesado como $CaCO_3$.

Precipitado como $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, calcinado fuertemente y pesado como CaO.

Precipitado como $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, calcinado, humedecido con $H_2SO_4$, recalci-

nado y pesado como $CaSO_4$.

Precipitado como $CaWO_4$ y pesado como tal.

Precipitado como $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, disuelto el precipitado en $H_2SO_4$ diluido y titulado el oxalato con $KMnO_4$ estándar.

Precipitado como $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ con una cantidad medida de oxalato. Filtrado el precipitado y titulado el exceso de oxalato en el filtrado con $KMnO_4$ estándar.

Precipitado como $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ y titulado el material calcinado (CaO, o $CaCO_3$, o CaO + $CaCO_3$) con ácido estándar.

## CARBONO

*En compuestos orgánicos.* Quemada la sustancia de $O_2$ y atrapado el $CO_2$ en un agente absorbente (por ejemplo, la "ascarita") y pesar.

*En hierro y acero.* Quemada la aleación en $O_2$. Atrapado el $CO_2$ en un agente absorbente (por ejemplo, la "ascarita") y pesado. O atrapado el $CO_2$ en un volumen medido de solución estándar de $Ba(OH)_2$ y (1) titulado el filtrado o líquido sobrenadante con ácido estándar o (2) medido el cambio de conductividad del $Ba(OH)_2$.

$CO_2$ *en carbonatos (método alcalimétrico).* Tratada la muestra con ácido en un alcalímetro pesado y medida la pérdida en peso.

$CO_2$ *en carbonatos.* Tratada la muestra con ácido y atrapado el $CO_2$ desprendido en un agente absorbente (por ejemplo, "ascarita") y pesado.

$CO_2$ *en una mezcla gaseosa.* Absorbido el $CO_2$ en solución de KOH y medida la disminución en volumen de la mezcla gaseosa.

CO *en una mezcla gaseosa.* Absorbido el CO en solución de cloruro cuproso amoniacal y medir la disminución en el volumen de la mezcla gaseosa. O medido el cambio de volumen antes y después de la combustión con $O_2$.

*Oxalato.* Precipitado como $CaC_2O_4$, calcinado a CaO o a $CaCO_3$ o a $CaSO_4$ (véase en Calcio) y pesado.

*Oxalato.* Titulado con $KMnO_4$ estándar ($5C_2O_4^{=} + 2MnO_4^{-} + 16H^+ \longrightarrow 10CO_2 + 2Mn^{++} + 8H_2O$).

*Formato.* Titulado con solución esencialmente neutra con $KMnO_4$ ($3CHO_2^{-} + 2MnO_4^{-} + H_2O \longrightarrow 3CO_2 + \underline{2MnO_2} + 5OH^-$).

## CERIO

Precipitado como $Ce(OH)_4$ o $Ce(OH)_3$ o $Ce_2(C_2O_4)_3$, calcinado y pesado como $CeO_2$.

Precipitado como $Ce(IO_3)_4$, convertido a $Ce_2(C_2O_4)_3$, calcinado y pesado como $CeO_2$ ($\underline{2Ce(IO_3)_4} + 24H_2C_2O_4 \longrightarrow \underline{Ce_2(C_2O_4)_3} + 4_2 + 42CO_2 + 24H_2O$; $\underline{2Ce_2(C_2O_4)_3} + 4O_2 \longrightarrow 4\underline{CeO_2} + 12CO_2$).

Oxidado de ceroso a cérico con $NaBiO_3$ o $(NH_4)_2S_2O_8$ y eliminado el agente oxidante. Agregada la cantidad medida de $FeSO_4$ y titulado el exceso ferroso con $KMnO_4$ estándar ($2Ce^{3+} + \underline{NaBiO_3} + 6H^+ \longrightarrow 2Ce^{4+} + Bi^{3+} + Na^+ + 3H_2O$; $Ce^{4+} + Fe^{++} \longrightarrow Ce^{3+} + \underline{Fe^{3+}}$).

## CIANURO

(Véase en Nitrógeno)

## CLORO

*Cloruro.)* Precipitado como AgCl y pesado como tal.

*Cloruro (método de Volhard).* Precipitado con AgCl con cantidad medida de $AgNO_3$ y titulado el exceso de $Ag^+$ con KCNS estándar utilizando indicador de alumbre férrico ($Ag^+ + CNS^- \longrightarrow \underline{AgCNS}$).

*Cloruro.* Titulado con $AgNO_3$ estándar usando diclorofluoresceína u otro indicador de adsorción.

*Cloro libre.* Agregado el exceso de KI y titulado el $I_2$ liberado, con $Na_2S_2O_3$ indicador de $K_2CrO_4$.

*Cloro libre.* Agregado el esceso de KI y titulado el $I_2$ liberado, con $Na_2S_2O_3$ ($Cl_2 + 2I^- \longrightarrow I_2 + 2Cl^-$).

*Hipoclorito.* Titulado con $Na_3AsO_3$ estándar usando KI + almidón como $I_2$ liberado con $Na_2S_2O_3$ estándar ($OCl^- + 2I^- + 2H^+ \longrightarrow I_2 + Cl^- + H_2O$).

*Hipoclorito. Titulado con $Na_3AsO_3$* estándar usando KI + almidón como indicador externo ($OCl^- + AsO_3^{3-} \longrightarrow Cl^- + AsO_4^{3-}$).

*Clorato.* Reducido a cloruro con Zn, $FeSO_4$ o $H_2SO_3$ y determinado el cloruro gravimétricamente como AgCl.

*Hipoclorito.* Reducido a $Cl^-$ con $FeSO_4$ y determinado el cloruro gravimétricamente como AgCl.

*Clorato.* Agregado el exceso de KI en presencia de ácido y titulado el $I_2$ liberado con $Na_2S_2O_3$ estándar ($ClO_3^- + 6I^- + 6H^+ \longrightarrow Cl^- + 3I_2 + 3H_2O$).

*Perclorato.* Precipitado como $KClO_4$ y pesado como tal.

## COBALTO

Depositado electrolíticamente como Co, de una solución amoniacal.

Precipitado con $\alpha$-nitroso-$\beta$-naftol como Co $[C_{10}H_6O(NO)]_{2-4}$ y el precipitado (1) calcinado en $O_2$ a $Co_3O_4$ y pesado o (2) calcinado en $H_2$ hasta Co y pesado.

Puesto en digestión el precipitado de naftol, con $HNO_3 + H_2SO_4$, evaporado y pesado el cobalto como $CoSO_4$.

Precipitado con 8-hidroxiquinolina (oxina) como $Co(C_9H_6NO)_2 \cdot 2H_2O$ y disuelto el precipitado en HCl. Agregado el KBr y titulada la oxina con $KBrO_3$ como en el caso del magnesio. (Véase.)

Agregada la cantidad medida de $NH_4CNS$ y un poco de piridina. Filtrado el precipitado de $Co(C_5H_5N)_4(CNS)_2$ y titulado el exceso de $CNS^-$ con $AgNO_3$ estándar usando indicador férrico.

*Determinación colorimétrica.* Color rojo con $\alpha$-nitroso-$\beta$-naftol. Color azul con $NH_4CNS$ + acetona.

## COBRE

Depositado electrolíticamente como Cu.

Precipitado con $H_2SO_3$ + KCNS y pesado como CuCNS ($2Cu^{++} + H_2SO_3 + 2CNS^- + H_2O \longrightarrow 2CuCNS + SO_4^{=} + 4H^+$).

Precipitado con $\alpha$-benzoinoxima (cupron) y pesado como Cu ($C_{14}H_{11}O_2N$).

Pasada la solución de HCl a través de un reductor de plata ($CuCl_4^{=} + \underline{Ag} \longrightarrow CuCl_2^- + \underline{AgCl} + Cl^-$) en una cantidad sin medir de alumbre férrico ($Fe^{3+} + CuCl_2^- + 2Cl^- \longrightarrow CuCl_4^{=} + Fe^{++}$) y titulado el hierro reducido con sulfato cérico estándar usando indicador de ferroin.

Agregado el exceso de KI y titulado el $I_2$ liberado con $Na_2S_2O_3$ estándar ($2Cu^{++} + 4I^- \longrightarrow 2\underline{CuI} + I_2$).

Titulada la solución amoniacal con KCN estándar al punto de decoloración [$2Cu(NH_3)_4^{++} + 7CN^- + H_2O \longrightarrow 2Cu(CN)_3^{=} + CNO^- + 6NH_3 + 2NH_4^+$].

Precipitado como CuCNS (véase antes) y titulado el precipitado con $KIO_3$ estándar formando $I_2$, que da un color violeta con el cloroformo. $10\underline{CuCNS} + 14IO_3^- + 14H^+ \longrightarrow 10Cu^{++} + 10SO_4^{=} + 7I_2 + 10HCN + 2H_2O$). Continuada la titulación hasta la desaparición de este color ($2I_2 + IO_3^- + 10Cl^- + 6H^+ \longrightarrow 5ICl_2^- + 3H_2O$). Reacción neta: $4CuCNS + 7IO_3^- + 14H^+ + 14Cl^- \longrightarrow 4Cu^{++} + 4SO_4^{=} + 7ICl_2^- + 4HCN + 5H_2O$.

*Determinación colorimétrica.* Color café con $K_4Fe(CN)_6$. Color azul con $NH_4OH$.

## CROMO

Precipitados los iones crómicos con $NH_4OH$ como $Cr(OH)_3$, calcinado y pesado como $Cr_2O_3$.

Precipitado el cromato como $BaCrO_4$ de una solución ácida amortiguada o neutra, calcinado suavemente y pesado como tal.

Reducido el dicromato con una cantidad medida de $FeSO_4$ y titulado el exceso ferroso con $KMnO_4$ estándar, $K_2Cr_2O_7$ o $Ce(SO_4)_2$.

Reducido el dicromato con exceso de KI y titulado el $I_2$ liberado con $Na_2S_2O_3$ estándar ($Cr_2O_7^- + 6I^- + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$).

*Determinación colorimétrica.* Color púrpura del cromato con difenilcarbazida.

## ESTAÑO

Precipitado como $H_2SnO_3$ por hidrólisis, calcinado y pesado como $SnO_2$.

Precipitado como $SnS_2$, calcinado y pesado como $SnO_2$.

*En aleaciones.* Tratada la aleación con $HNO_3$ y dejado el $H_2SnO_3$ como residuo. Calcinado a $SnO_2$ y pesado. ($3Sn + 4NO_3^- + 4H^+ + H_2O \longrightarrow 3\underline{H_2SnO_3} + 4NO$).

Precipitado con cupferron, calcinado y pesado como $SnO_2$.

Titulado de valencia 2 a 4 con $KBrO_3$ (+KBr) estándar, en HCl en solución,

hasta la desaparición del color del rojo de metilo u otro indicador colorante. El colorante se oxida con el exceso de $KBrO_3$ + KBr a un producto incoloro. La ecuación neta de la titulación es: $3Sn^{++} + BrO_3^- + 6H^+ + 18Cl^- \longrightarrow 3SnCl_6^= + Br^- + 3H_2O$.

Titulado de valencia 2 a 4 en solución de HCl en frío y en corriente de $CO_2$, con $I_2$ estándar ($Sn^{++} + I_2 + 6Cl^- \longrightarrow SnCl_6^= + 2I^-$).

Titulado a color amarillo con $FeCl_3$ estándar ($Sn^{++} + 2FeCl_4^- \longrightarrow SnCl_6^= + 2Fe^{++} + 2Cl^-$).

Titulado con $KIO_3$ estándar en presencia de HCl concentrado, con indicador de cloroformo. Titulado hasta la desaparición del color púrpura causado por la formación intermedia de yodo libre. Reacción neta: $2Sn^{++} + IO_3^- + 6H^+ + 14Cl^- \longrightarrow 2SnCl_6^= + ICl_2^- + 3H_2O$.

## ESTRONCIO

Precipitado como $SrSO_4$ y pesado como tal.

Precipitado como el oxalato, $SrC_2O_4 \cdot H_2O$, calcinado a SrO y pesado como tal.

## FLÚOR

Precipitado como $CaF_2$, calcinado y pesado como tal.

Precipitado como PbFCl, de una solución ácida y pesado como tal.

Disuelto el precipitado de PbClF en $HNO_3$ y determinado el cloruro por el método de Volhard (véase en Cloro).

Titulado con $Th(NO_3)_4$ estándar usando indicador de zirconio-alizarin ($4F^- + Th^{4+} \longrightarrow \underline{ThF_4}$).

Desprendido como $SiF_4$ mediante la acción del cuarzo y $H_2SO_4$ concentrado, absorbido el gas en agua y titulada la solución con NaOH estándar usando fenolftaleína ($4HF + \underline{SiO_2} \longrightarrow SiF_4 + 2H_2O$; $3SiF_4 + 3H_2O \longrightarrow 2H_2SiF_6 + \underline{H_2SiO_3}$; $H_2SiF_6 + 6OH^- \longrightarrow 6F^- + \underline{H_2SiO_3} + 3H_2O$).

*Determinación colorimétrica.* Decoloración parcial del color naranja del Ti(IV) + $H_2O_2$.

## FÓSFORO

*Fosfato.* Precipitado como $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, calcinado a $Mg_2P_2O_7$ y pesado.

*Fosfito.* Tratado con $HgCl_2$ y pesado el precipitado de $Hg_2Cl_2$ ($H_3PO_3 + 2HgCl_2 + H_2O \longrightarrow \underline{Hg_2Cl_2} + H_3PO_4 + 2Cl^- + 2H^+$).

*Fosfito.* Oxidado con $HNO_3$ y determinado como en el caso del fosfato.

*Hierro y acero.* Precipitado como $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ y pesado como tal o calcinado y pesado como $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$.

*Hierro y acero (método del alumbre férrico).* Precipitado como $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$, disuelto, reducido el Mo con Zn en un reductor y pasado di-

rectamente por exceso de alumbre férrico. Titulada después la solución con $KMnO_4$ estándar. El Mo es reducido por el Zn a Mo(III). Los iones férricos lo oxidan a Mo(V) y el permanganato oxida el hierro reducido a férrico y el Mo(V) a Mo(VI).

*Hierro y acero (método de Blair).* Como en el método precedente, excepto que la solución reducida se atrapa en un frasco abierto en donde ocurre una ligera oxidación por el aire. El Mo, que ahora tiene una valencia promedio correspondiente al óxido $Mo_{24}O_{37}$, se titula a $MoO_4^=$ estándar.

*Hierro y acero (método alcalimétrico).* Precipitado como $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$, disuelto en una cantidad medida de NaOH estándar y titulado el exceso de álcali con $HNO_3$ estándar, usando indicador de fenolftaleína. Reacción neta: $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + 23OH^- \longrightarrow 12MoO_4^= + HPO_4^= + 3NH_4^+ + 11H_2O$.

*Fosfato (determinación colorimétrica).* Color amarillo con molibdato de amonio + $HNO_3$.

## HIDRÓGENO

Volatilizado como agua y determinada la pérdida en peso.

Volatilizado como agua y medido el aumento en peso en un agente absorbente (por ejemplo, $CaCl_2$).

*Análisis gaseoso.* Absorbido en esponja de Pd y determinada la pérdida en volumen de la mezcla gaseosa. O medido el cambio de volumen antes y después de la combustión con $O_2$.

*Agua.* Disuelta la muestra en $CH_3OH$ y titulada con el reactivo de Karl Fisher ($I_2 + CH_3OH +$ piridina $+ SO_2$); $H_2O + I_2 + SO_2 + CH_3OH \longrightarrow 2HI + CH_3HSO_4$).

*Peróxido de hidrógeno.* Titulado directamente con $KMnO_4$ estándar ($5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 5O_2 + 2Mn^{++} + 8H_2O$) o con sulfato cérico estándar.

*Peróxido de hidrógeno.* Agregada la cantidad medida de $Na_3AsO_3$ estándar en presencia de NaOH ($HO_2^- + AsO_3^{3-} \longrightarrow OH^- + AsO_4^{3-}$) y titulado el exceso de arsenito con $KIO_3$ usando indicador de cloroformo (véase en Arsénico).

*Peróxido de hidrógeno.* Agregado el exceso de KI en presencia de ácido y titulado el $I_2$ liberado con tiosulfato ($H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \longrightarrow I_2 + 2H_2O$).

*Peróxido de hidrógeno (colorimétrico).* Color amarillo con Ti(IV) o con Mo(VI).

## HIERRO

Precipitado como $Fe(OH)_3$ con $NH_4OH$ o NaOH, calcinado y pesado como $Fe_2O_3$.

Precipitado con cupferron como $(C_6H_5NONO)_3Fe$ de una solución ácida, calcinado y pesado como $Fe_2O_3$.

Titulado el ferroso con $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, o $Ce(SO_4)_2$ estándar (por ejemplo, $5Fe^{++} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{++} + 4H_2O$).

Titulado el férrico con gran exceso de KI y titulado el $I_2$ liberado con $Na_2S_2O_3$ estándar ($2Fe^{3+} + 2I^- \longrightarrow I_2 + 2Fe^{++}$).

Titulado el férrico con solución de $TiCl_3$ usando indicador de KCNS $Fe^{3+} + Ti^{3+} \longrightarrow Fe^{++} + Ti^{4+}$).

*Determinación colorimétrica.* Color rojo con dimetilglioxima. Color azul con ferricianuro. Color amatista con ácido salicílico, color rojo con KCNS, color rojo con *o*-fenantrolina.

## MAGNESIO

Precipitado de una solución amoniacal como $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ y pesado como tal o calcinado y pesado como $Mg_2P_2O_7$.

Precipitado con 8-hidroxiquinolina, secado y pesado como $Mg(C_9H_6NO)_2$.

Precipitado con 8-hidroxiquinolina (oxina) como $Mg(C_9H_6NO)_2 \cdot 2H_2O$ y disuelto el precipitado en HCl. Agregado el KBr y titulada la oxina con $KBrO_3$ hasta la desaparición del color con rojo de metilo u otro indicador colorante adecuado. El colorante se oxida por el exceso de $KBrO_3$ + KBr a un producto incoloro. Ecuación neta para la titulación de la oxina: $3C_9H_6NOH + 2BrO_3^- + 4Br^- + 6H^+ \longrightarrow 3C_9H_4NBr_2OH + 6H_2O$. (véase la sección 12-9.)

## MANGANESO

Oxidados los iones manganosos con $KClO_3$ o $KBrO_3$ a $MnO_2$. Calcinado el precipitado al aire y pesado como $Mn_3O_4$.

Calcinado el precipitado como $MnNH_4PO_4$ y pesado como $Mn_2P_2O_7$.

*Método del bismutato.* Oxidado con $NaBiO_3$ o con $BiO_2$ a permanganato. Agregada la cantidad medida de $FeSO_4$ y titulado el exceso ferroso con $KMnO_4$ estándar $KMnO_4$ ($2Mn^{++} + \underline{5NaBiO_3} + 14H^+ \longrightarrow 2MnO_4^- + 5Bi^{3+} + 5Na^+ + 7H_2O$).

*Método del clorato.* Oxidado con $KClO_3$ en presencia de $HNO_3$ concentrado a $MnO_2$. Agregada la cantidad medida de $FeSO_4$ y titulado el exceso ferroso con $KMnO_4$ estándar ($\underline{MnO_2} + 2Fe^{++} + 4H^+ \longrightarrow Mn^{++} + 2Fe^{3+} + 2H_2O$).

*Método del persulfato.* Oxidado con $(NH_4)_2S_2O_8$ ($+AgNO_3$) a permanganato y después titulado con $Na_3AsO_3$ estándar a valencia indefinida de 3+. Estandarizado el arsenito contra una muestra similar que contiene cantidad conocida de Mn.

*Método de Volhard.* Iones manganosos titulados directamente con $KMnO_4$ estándar en solución conservada casi neutra con ZnO ($3Mn^{++} + 2MnO_4^- + \underline{2ZnO} \longrightarrow \underline{5MnO_2} + 2Zn^{++} + 2H_2O$).

*Determinación colorimétrica.* Color púrpura del permanganato formado con $KIO_4$.

## MERCURIO

Precipitado como HgS y pesado como tal.

Precipitado electrolíticamente como Hg y pesado como tal.

Titulado con KCNS estándar en ausencia de cloruro usando indicador férrico de alumbre [$Hg^{++} + 2CNS^- \longrightarrow Hg(CNS)_2$].

Precipitado como $HgZn(CNS)_4$ con $ZnSO_4 + NH_4CNS$ y pesado como tal.

Precipitado como $Hg_5(IO_6)_2$ con peryodato y pesado como tal o disuelto el precipitado en KI + HCl (formando $HgI_4^- + I_2$) y titulado el yodo liberado con tiosulfato estándar.

Precipitado como $Ng_2Cl_2$ y titulado el precipitado con $KIO_3$ estándar en presencia de HCl concentrado ($2Hg_2Cl_2 + IO_3^- + 6H^+ + 6Cl^- \longrightarrow 4HgCl_2 + ICl_2^- + 3H_2O$). El $I_2$ libre se forma como un producto intermedio y da un color violeta con indicador de cloroformo. La titulación es hasta la desaparición de este color.

## MOLIBDENO

Precipitado como $PbMoO_4$ y pesado como tal.

Precipitado como $Hg_2MoO_4$ o como $MoS_3$, calcinado y pesado como $MoO_3$.

Precipitado con $\alpha$-benzoinoxima (cupron), calcinado y pesado como $MoO_3$.

Precipitado con 8-hidroxiquinolina y pesado como $MoO_2(C_9H_6NO)_2$.

Reducido de valencia 6 a 5 con un reductor de plata y titulado con sulfato cérico estándar, usando ferroin como indicador.

Reducido con Zn y pasado directamente por alumbre férrico. Después titulada la solución con $KMnO_4$ estándar. El molibdeno es reducido con el Zn a Mo(III). Los iones férricos lo oxidan a Mo(V) y el permanganato oxida el hierro reducido a férrico y el Mo(V) a Mo(VI).

*Determinación colorimétrica.* Color rojo con $SnCl_2$ + KCNS. Color café-rojizo con ácido tánico. Color café rojizo con $NH_4OH + H_2O_2$.

## NÍQUEL

Precipitado con dimetilglioxima como $[(CH_3)_2{\cdot}CNOH{\cdot}CNO]_2Ni$ y pesado como tal.

Precipitado electrolíticamente como Ni y pesado como tal.

Agregada la cantidad medida de KCN a una solución amoniacal y titulado el exceso de $CN^-$ con $AgNO_3$ estándar usando indicador de KI [$Ni(NH_3)_6^{++} + 4CN^- \longrightarrow Ni(CN)_4^= + 6NH_3$; $2CN^- + Ag^+ \longrightarrow Ag(CN)_2^-$].

Agregada la cantidad medida de $NH_4CNS$ y un poco de piridina. Filtrado el precipitado de $Ni(C_5H_5N)_4(CNS)_2$ y titulado el exceso de $CNS^-$ con $AgNO_3$ estándar, usando indicador férrico.

Precipitado con 8-hidroxiquinolina (oxina) como $Ni(C_9H_6NO)_2{\cdot}2H_2O$ y disuelto el precipitado en HCl. Agregado el KBr y titulada la oxina con $KBrO_3$, como en el caso del magnesio. (Véase.)

*Determinación colorimétrica.* Color rojo con dimetilglioxima. Color rojo con tiocarbonato. Color azul con $NH_4ON$. Color rojo con ditiooxalato.

## NITRÓGENO

*Nitrógeno orgánico (método de Kjeldahl).* Convertido por digestión con $H_2SO_4$ concentrado + catalizador, a $NH_4HSO_4$. Agregado después el exceso de NaOH, destilado el $NH_3$ liberado en una cantidad medida de ácido y titulado el exceso de ácido con NaOH estándar usando indicador de rojo de metilo.

*Amonio.* Agregado el exceso de NaON, destilado el $NH_3$ liberado en una cantidad medida de ácido y titulado en exceso de ácido con NaOH estándar usando indicador de rojo de metilo.

*Amonio.* Precipitado como $(NH_4)_2PtCl_6$ y pesado como tal o calcinado hasta Pt.

*Nitrato, nitrito.* Reducido a $NH_4^+$ con Zn o con aleación Devarda; después, por el método de Kjeldahl mencionado.

*Nitrito.* Titulado con $KMnO_4$ estándar ($5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{++} + 3H_2O$).

*Cianuro.* Precipitado con $AgNO_3$ como $Ag[Ag(CN)_2]$ y pesado como tal.

*Cianuro (método de Volhard).* Agregada la cantidad medida de $AgNO_3$ y titulado el exceso de $Ag^+$ con KCNS estándar usando indicador de alumbre férrico ($2CN^- + 2Ag^+ \longrightarrow \underline{Ag[Ag(CN)_2]}$).

*Cianuro (método de Liebig).* Titulado con $AgNO_3$ estándar hasta turbidez tenue de $\underline{Ag[Ag(CN)_2]}$[$2CN^- + Ag^+ \longrightarrow Ag(CN)_2^-$].

*Análisis gaseoso.* Medido el volumen residual del nitrógeno después de la absorción de otros gases.

*Amonio (determinación colorimétrica).* Color naranja con $K_2HgI_4$ + KOH (reactivo de Nessler).

*Nitrato (determinación colorimétrica).* Color azul con difenilamina o con difenilbenzidina.

*Nitrito (determinación colorimétrica).* Color rojo con ácido sulfanílico + $\alpha$-naftilamina.

## ORO

Reducido química o electrolíticamente a Au y pesado como tal.

Reducido a metal mediante una cantidad medida de agente reductor (como el oxalato) y titulado el exceso con $KMnO_4$ estándar.

*Determinación colorimétrica.* Color café o púrpura con $SnCl_2$.

## OXALATO

(Véase en Carbono.)

## OXÍGENO

*Análisis gaseoso.* Determinado el volumen de la mezcla de gas antes y después de absorber en pirogalol alcalino.

## PLATA

Precipitado como AgCl y pesado como tal.

*Método de Volhard.* Titulado con KCNS estándar usando indicador de alumbre férrico ($Ag^+ + CNS^- \longrightarrow \underline{AgCNS}$).

Titulado con NaCl estándar usando diclorofluoresceína como indicador de adsorción.

## PLATINO

Precipitado como $K_2PtCl_6$ y pesado como tal.

Precipitado como $(NH_4)_2PtCl_6$ y pesado como tal o calcinado a Pt y pesado.

Reducido electrolíticamente a Pt y pesado como tal.

Reducido con ácido fórmico a Pt y pesado como tal.

## PLOMO

Precipitado como $PbSO_4$, $PbCrO_4$, o $PbMoO_4$ y pesado como tal.

Oxidado electrolíticamente y depositado como $PbO_2$, pesado como tal ($Pb^{++} + 2H_2O \longrightarrow \underline{PbO_2} + 4H^+ + 2e$).

Precipitado y pesado como $Pb(IO_3)_2$.

Titulado con $(NH_4)_2MoO_4$ estándar usando tanino como indicador externo ($Pb^{++} + MoO_4^{=} \longrightarrow \underline{PbMoO_4}$).

Precipitado como $PbCrO_4$, disuelto el precipitado en ácido y determinado el $Cr_2O_7^{=}$ volumétricamente como en el cromo; véase antes.

*Determinación colorimétrica.* Color rojo con ditizona.

## POTASIO

Precipitado como $K_2PtCl_6$ y pesado como tal o reducido el precipitado a Pt y pesado o calcinado el precipitado y pesado como Pt + 2KCl.

Precipitado como $KClO_4$ y pesado como tal.

Precipitando pequeñas cantidades como $K_2Na[Co(NO_2)_6]\cdot H_2O$ y pesado en la forma anhidra o determinado mediante la adición de una cantidad medida de $KMnO_4$ estándar y retitulado con oxalato estándar ($\underline{5K_2Na[Co(NO_2)_6]} + 11MnO_4^- + 28H^+ \longrightarrow 10K^+ + 5Na^+ + 5Co^{++} + 30NO_3^- + 11Mn^{++} + 14H_2O$).

Precipitado como $(C_6H_5)_4BK$ con sal de borotetrafenil y pesado como tal.

Precipitado como $(C_6H_5)_4BK$, calcinado al aire y el $KBO_2$ resultante titulado con ácido estándar.

## SELENIO

Reducido con $H_2SO_3$, KI, etc., a Se y pesado como tal.

Tratado al ácido selenoso con cantidad medida de $KMnO_4$ y titulado el exceso de permanganato con $FeSO_4$ ($5H_2SeO_3 + 2MnO_4^- \longrightarrow 5SeO_4^= + 2Mn^{++} + 4H^+ 3H_2O$).

Tratado el ácido selenoso con KI y titulado el $I_2$ liberado con tiosulfato estándar ($H_2SeO_3 + 4I^- + 4H^+ \longrightarrow \underline{Se} + 2I_2 + 3H_2O$).

Tratado el ácido selenoso con una cantidad medida de tiosulfato y titulado el exceso con yodo estándar ($H_2SeO_3 + 4S_2O_3^= + 4H^+ \longrightarrow S_4SeO_6^= + S_4O_6^= + 3H_2O$).

*Determinación colorimétrica.* Color rojo con KI + ácido.

## SILICIO

Precipitado como $H_2SiO_3$, calcinado a $SiO_2$ y pesado. Tratado después el $SiO_2$ impuro con HF, evaporado, recalcinado y pesado las impurezas. Pérdida en peso = $SiO_2$ ($\underline{SiO_2} + 4HF \longrightarrow SiF_4 + 2H_2O$).

## SODIO

*Silicatos (método de J. Lawrence Smith).* Descompuesto el silicato por calentamiento con $CaCO_3 + NH_4Cl$. Lavado con agua, eliminados los iones $Ca^{++}$, evaporado el filtrado y calcinado el residuo. Pesados el NaCl + el KCl. Determinado el K como $KClO_4$ o $K_2PtCl_6$. Determinado el Na por diferencia.

*Pequeñas cantidades.* Precipitado como $NaZn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9 \cdot 6H_2O$ o como $NaMg(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9 \cdot 6\frac{1}{2}H_2O$ y pesado como tal.

## TITANIO

Precipitado como $Ti(OH)_4$, calcinado y pesado como $TiO_2$.

Precipitado con cupferron, calcinado y pesado como $TiO_2$.

Reducido con Zn (pero no con $SnCl_2$) a $Ti^{3+}$ y titulado con $KMnO_4$ estándar o pasado de reductor de Zn a alumbre férrico y titulado el hierro reducido con $KMnO_4$ estándar ($2Ti^{4+} + \underline{Zn} \longrightarrow 2Ti^{3+} + Zn^{++}$; $5Ti^{3+} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 5Ti^{4+} + Mn^{++} + 4H_2O$).

Reducido a $Ti^{3+}$ y titulado con alumbre férrico estándar usando indicador de $NH_4CNS$ ($Ti^{3+} + Fe^{3+} \longrightarrow Ti^{4+} + Fe^{++}$).

Precipitado con 8-hidroxiquinolina (oxina) como $TiO(C_9H_6NO)_2$ y pesado como tal o disuelto en HCl y titulada la oxina liberada en presencia de KBr con $KBrO_3$ estándar como en el caso del magnesio. (Véase.)

*Determinación colorimétrica.* Color amarillo con $H_2O_2$ + ácido. Color rojo con timol.

## TORIO

Precipitado como $Th(C_4H_8CO_2)_2$ con ácido sebácico, calcinado y pesado como $ThO_2$.

Precipitado como $Th(IO_3)_4$, convertido a oxalato, calcinado a $ThO_2$ y pesado como tal.

Precipitado como oxalato, $Th(C_2O_4)_2$, calcinado y pesado como $ThO_2$.

## TUNGSTENO

Precipitado con ácido como $H_2WO_4$ o con cinconina, como tungstato de cinconina, calcinado y pesado como $WO_3$.

Precipitado con 8-hidroxiquinolina (oxina) y pesado como $WO_2(C_9H_6NO)_2$, o liberada la oxina en el precipitado y determinado volumétricamente con $KBrO_3$ estándar, como son el magnesio. (Véase.)

Reducido de valencia 6 a 3 con amalgama de plomo en caliente y titulado nuevamente a 6 con $KMnO_4$ estándar.

## URANIO

Precipitado con $NH_4OH$ como $(NH_4)_2U_2O_7$, calcinado al aire y pesado como $U_3O_8$.

Reducido de valencia 6 a 4 con Zn y precipitado con cupferron. Calcinado el precipitado en aire a $U_3O_8$ y pesado como tal.

Precipitado como $UO_2NH_4PO_4$, calcinado y pesado como $(UO_2)_2P_2O_7$.

Reducido con Zn y retitulado con $KMnO_4$ estándar ($UO_2^{++} + Zn + 4H^+ \longrightarrow U^{4+} + Zn^{++} + 2H_2O$; $5U^{4+} + 2MnO_4^- + 2H_2O \longrightarrow 5UO_2^{++} + 2Mn^{++} + 4H^+$).

*Determinación colorimétrica.* Color naranja con $NaOH + Na_2O_2$.

## VANADIO

Precipitado como $HgVO_3$, calcinado y pesado como $V_2O_5$.

Precipitado como $Pb(VO_3)_2$, con $H_2SO_4$, fumante filtrado, calcinado y pesado como $V_2O_5$.

Agregada la cantidad medida de KI a una solución de HCl de vanadato ($2H_3VO_4 + 2I^- + 6H^+ \longrightarrow 2VO^{++} + I_2 + 6H_2O$). Titulado el exceso de yoduro más el yodo liberado con $KIO_3$ estándar usando indicador de cloroformo (véase en Yodo). Ecuación neta para la reacción: $4H_3VO_4 + 4I^- + IO_3^- + 18H^+ + 10Cl^- \longrightarrow 4VO^{++} + 5ICl_2^- + 15H_2O$.

Reducido de valencia 5 a 4 con $SO_2$ o con $H_2S$ y retitulado con $KMnO_4$ estándar ($2VO_3^- + SO_2 + 4H^+ \longrightarrow 2VO^{++} + SO_4^= + 2H_2O$; $5VO^{++} + MnO_4^- + 6H_2O \longrightarrow 5VO_3^- + Mn^{++} + 12H^+$).

*Determinación colorimétrica.* Color rojo con $H_2O_2$ + ácido. Color violeta con estricnina

## YODO

*Yoduro.* Precipitado como AgI y pesado como tal.

*Yoduro.* Precipitado como $PdI_2$ y pesado como tal ($Br^-$ y $Cl^-$ no se precipitan).

*Yoduro (método de Volhard).* Agregada cantidad medida de $AgNO_3$ y titulado el exceso de $Ag^+$ con KCNS estándar ($Ag^+ + CNS^- \longrightarrow \underline{AgCNS}$).

*Yoduro.* Agregado el exceso de $Fe_2(SO_4)_3$, atrapado el $I_2$ liberado en solución de KI y titulado con $Na_2S_2O_3$ estándar ($2I^- + 2Fe^{3+} \longrightarrow I_2 + 2Fe^{++}$) ($Br^-$ y $Cl^-$ no se afectan).

*Yoduro.* Agregado el exceso de $KIO_3$ en presencia de ácido y hervido el $I_2$ liberado. Determinado exceso de $IO_3^-$ en solución enfriada añadiendo KI y titulando el $I_2$ liberado con $Na_2S_2O_3$ estándar ($5I^- + IO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O$).

*Yoduro.* Titulado con $KIO_3$ estándar en presencia de HCl concentrado usando cloroformo como indicador. El $I_2$ se libera primero y colorea de violeta en $CHCl_3$. El color se desvanece en el punto final. Reacción neta: $2I^- + IO_3^- + 6Cl^- + 6H^+ \longrightarrow 3ICl_2^- + 3H_2O$.

*Yoduro.* Titulado directamente con $AgNO_3$ estándar usando indicador de adsorción de eosina.

*Yodato.* Agregado el exceso de KI y titulado el $I_2$ liberado con $Na_2S_2O_3$ estándar ($IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O$).

*Yodo libre.* Titulado con $Na_2S_2O_3$ estándar usando indicador de almidón ($I_2 + 2S_2O_3^{=} \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{=}$).

*Yodo libre.* Titulado con $Na_3AsO_3$ estándar usando indicador de almidón en solución conservada casi neutra con exceso de $NaHCO_3$ ($I_2 + AsO_3^{3-} + 2HCO_3^- \longrightarrow AsO_4^{3-} + 2I^- + 2CO_2 + H_2O$).

*Yodo libre.* Titulado con $KIO_3$ estándar en presencia de HCl concentrado hasta la formación de cloruro de yodo y desaparición del color violeta del indicador de cloroformo ($2I_2 + IO_3^- + 6H^+ + 10Cl^- \longrightarrow 5ICl_2^- + 3H_2O$).

*Yodato.* Reducido a yoduro con $H_2SO_3$ y precipitado y pesado como AgI.

## ZINC

Precipitado como ZnS, calcinado y pesado como ZnO.

Precipitado como $ZnNH_4PO_4$ y pesado como tal o calcinado a $Zn_2P_2O_7$ y pesado.

Reducido electrolíticamente en solución de NaOH a Zn y pesado como tal.

Precipitado con 8-hidroxiquinolina (oxina) y disuelto el precipitado en HCl. Titulada la oxina liberada con $KBrO_3$ estándar como en el caso del magnesio. (Véase.)

Titulado con $K_4Fe(CN)_6$ estándar, usando $Fe_2(SO_4)_3$ como indicador interno o $UO_2(NO_3)_2$ como indicador externo. La ecuación neta es: $3Zn^{++} + 2Fe(CN)_6^{4-} + 2K^+ \longrightarrow \underline{K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2}$.

*Determinación colorimétrica.* Color azul con $NH_4OH$ + resorcinol.

## ZIRCONIO

Precipitado como $Zr(OH)_4$, calcinado y pesado como $ZrO_2$.

Precipitado con cupferron o con ácido fenilarsónico, calcinado y pesado como $ZrO_2$.

Precipitado con $H_2SeO_3$ como $ZrOSeO_3$, calcinado y pesado como $ZrO_2$.

Precipitado con $Zr(HPO_4)_2$, calcinado y pesado como $ZrP_2O_7$.

# OCTAVA PARTE

## Problemas diversos

# Problemas Diversos

La mayoría de los problemas de esta sección son del tipo "no instrumental" y muchos son de naturaleza compuesta, ya que requieren más de un tipo de cálculo. El primer grupo pertenece a los principios matemáticos que se toman normalmente en los cursos elementales de análisis cualitativo; el resto de los problemas pertenecen en su mayor parte a la determinación cuantitativa de elementos y sustancias específicas. Los problemas cuyas respuestas aparecen en la parte IX están indicadas con asteriscos.

## I. ANÁLISIS CUALITATIVO

*A-1. Una solución neutra, que contiene 0.0170 g de $AgNO_3$ disuelto, se trata con 6.00 ml de HCl 0.100 *N* y el precipitado de AgCl se filtra y se lava con agua. (*a*) ¿Cuántos miliequivalentes, cuántos iones g y cuántos g de $Cl^-$ están presentes en el filtrado? (*b*) ¿Cuántos ml de $NH_4OH$ (gravedad específica 0.960, que contiene 9.90% de $NH_3$, en peso) se requerirían teóricamente para neutralizar el ácido en el filtrado? (*c*) ¿Cuál es la normalidad de este $NH_4OH$? (*d*) Si el precipitado de AgCl mencionado se suspende en agua a cierta temperatura y el producto de solubilidad del AgCl a esa temperatura es *A*, ¿Cuál será (en función de *A*) la concentración molar de iones $Ag^+$ en la solución saturada? (*e*) ¿Cuántos ml de $NH_4OH$ 0.200 *N* se requerirían teóricamente para disolver el AgCl y formar el ion complejo amino? *f*) ¿Cuál es el pH del $NH_4OH$ 0.200 *N*?

*A-2. Dados: 17.0 mg de $AgNO_3$, 26.2 mg de $HgNO_3$ y 5.00 milimoles de $HNO_3$, todo en solución acuosa. (*a*) ¿Cuántos ml de $NH_4Cl$ 1.00 *N* se requieren para precipitar toda la plata y el Hg como AgCl y $Hg_2Cl_2$? (*b*) ¿Cuántos ml de $NH_4OH$ que contengan 1.00 mol de $NH_3$ disuelto por litro se requieren para neutralizar el ácido en el filtrado de estos precipitados? (*c*) ¿Qué volumen total del $NH_4OH$ se requiere teóricamente para disolver el AgCl y formar Hg + $HgNH_2Cl$ con el $Hg_2Cl_2$? (*d*) ¿Cuál es el producto de solubilidad del $Hg_2Cl_2$, si su solubilidad es de *A* moles/litro?

A-3. A una solución que contiene 50.0 mg de $Ag^+$ y 50.0 mg de $Pb^{++}$ se le agrega suficiente $NH_4Cl$ para dar precipitados de AgCl y $PbCl_2$ y hacer la solución 0.500 *N* en iones $Cl^-$. Si el volumen de la solución es de 30.0 ml y los productos de solubilidad del AgCl y del $PbCl_2$ son $1.0 \times 10^{-10}$ y $2.4 \times 10^{-4}$ respectivamente, ¿cuántos mg de Ag y de Pb quedarán sin precipitar? ¿Cuántos ml de agua hirviendo se requieren para disolver el

precipitado de $PbCl_2$, si su solución saturada a esa temperatura es 0.120 $M$? ¿Cuántos mg de AgCl se disolverán por este tratamiento, si su solubilidad a 100° C es de 0.150 milimoles/litro?

**A-4.** (*a*) ¿Cuántos ml de solución de $NH_4Cl$ 2.00 $M$ se requerirán para precipitar toda la plata de una solución que contiene 85.0 mg de $AgNO_3$ disuelto? (*b*) ¿Cuántos milimoles y mg de $NH_4Cl$ contienen cada ml de reactivo? (*c*) ¿Cuántos ml de $NH_4Cl$ 5.00 $N$ deben tomarse para preparar 500 ml de la solución 2.00 $M$, por dilución con agua?

**A-5.** Si el AgCl en el problema precedente se disuelve en $NH_4OH$ 0.300 $N$, (*a*) ¿cuántos ml se requieren teóricamente? (*b*) ¿Cuántos mg de $NH_3$ disueltos existen en la cantidad requerida de la solución? (*c*) ¿Cuántos iones g de $Cl^-$ hay en la solución resultante de AgCl? (*d*) Exprese mediante símbolos la constante de disociación del ion complejo en la solución. (*e*) ¿Cuál es el pH del $NH_4OH$ 0.300 $N$?

**A-6.** En separaciones cualitativas, a veces se disuelve una mezcla equimolar de Hg y $HgNH_2Cl$ en $KBrO_3$ + HCl. (*a*) Escriba las ecuaciones iónicas de las reacciones que tienen lugar, suponiendo que los productos principales son $NH_4^+$, $HgCl_4^=$ y $HgBr_4^=$. (*b*) ¿Cuántos milimoles de $KBrO_3$, en presencia de ácido se requieren teóricamente para disolver el precipitado que se obtiene añadiendo un exceso de $NH_4OH$ a 1.00 milimol de $Hg_2Cl_2$?

***A-7.** (*a*) Si la precipitación de sulfuros se realiza en una solución 0.300 $N$ en $H^+$, ¿cuáles son el pH y la concentración de iones hidroxilo de la solución? (*b*) Si 0.010 milimoles de $CdSO_4$ están presentes en 10.0 ml de solución ácida y se agrega $H_2S$ para precipitar todo el Cd, ¿cuál será en pH de la solución después de filtrar el precipitado, desprender por ebullición el $H_2S$ y diluir hasta tener 100 ml?

***A-8.** La tioacetamida se usa a veces como sustituto del $H_2S$ en la precipitación de sulfuros y en solución en caliente, su descomposición puede suponerse que es esencialmente $CH_3CSNH_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2S + NH_4^+ + CH_3COO^-$. ¿Cuántos ml de gas $H_2S$, en condiciones estándares de temperatura y presión, proporcionaría cada ml de una solución al 5.00% de la amida (gravedad específica de la solución = 1.01)?

Si una solución que contiene HCl diluido y $CuSO_4$ se trata con tioacetamida y la solución se hierve para precipitar todo el Cu y para eliminar el exceso de $H_2S$, demuestre, mediante los principios de acción de las masas, por qué el valor pH del líquido sobrenadante resultante sería un poco mayor que el que se hubiese obtenido si se hubiese usado gas $H_2S$ como agente precipitante, permaneciendo todas las demás condiciones igual.

***A-9.** Si 15.0 ml de una solución es 2.00 $M$ en iones $H^+$, es 2.00 $M$ en iones $Cl^-$ y contiene 30.0 átomos mg de Bi(III), se encuentra que la concentración de iones $Bi^{3+}$ es sólo de $1.25 \times 10^{-21}$ $M$, debido a la formación de iones $BiCl_4^-$. (*a*) ¿Cuál es la constante de disociación del ion $BiCl_4^-$? (*b*) Si una solución de la misma acidez se hiciese 0.100 $M$ en $H_2S$, ¿cuál sería la concentración de iones sulfuro?

***A-10.** (*a*) ¿Cuántos ml de $H_2SO_4$ (gravedad específica, 1.14, que contiene 19.6% de $H_2SO_4$ en peso) se requieren teóricamente para precipitar 10.0 mg de $Pb^{++}$? (*b*) ¿Cuál es la normalidaid del ácido mencionado y cuál es su composición en función del porcentaje de $SO_3$ combinado? (*c*) ¿Cuántos pesos formulares de acetato de amonio se requerirían para disolver el precipitado de $PbSO_4$? (*d*) Si la última solución se diluyese hasta tener

50.0 ml, ¿cuál sería su normalidad en función del acetato de plomo y su molaridad en función del sulfato de amonio? (*e*) ¿Cuántos ml de $K_2Cr_2O_7$ (0.100 *N* como sal de potasio) se requerirían para convertir todo el acetato de plomo en un precipitado de $PbCrO_4$?

***A-11.** El sulfuro mercúrico se disuelve en una solución de $Na_2S + NaOH$($\underline{HgS} + S^= \longrightarrow HgS_2^=$) pero no en una solución de $(NH_4)_2S + NH_4OH$. Esto se debe a la diferencia en el grado de hidrólisis del ion sulfuro: $S^= + H_2O \longrightarrow HS^- + OH^-$. Calcule el valor numérico de la constante de hidrólisis de acción de las masas $[HS^-][OH^-]/[S^=]$combinando las constantes de ionización apropiadas.

**A-12.** En la precipitación de los grupos cobre-estaño a partir de una solución ácida, con $H_2S$, los agentes oxidantes como los iones permanganato y los iones férricos se reducen por el $H_2S$ y el $H_2S$ se oxida a azufre libre. (*a*) Escriba estas dos reacciones redox como la diferencia entre dos reacciones de semicelda y calcule los milimoles y mg de $KMnO_4$ y de $FeCl_3$ así reducidos por 10.0 ml de gas $H_2S$ (medidos en condiciones estándares). (*b*) En una reacción similar de $H_2S$ con iones hipoclorito (que se reducen a iones cloruro), escriba las ecuaciones de las reacciones de semicelda. (*c*) Si el potencial estándar del cloruro-hipoclorito en presencia de ácido es de *A* volts, ¿cuál es el potencial del cloruro-hipoclorito (en función de *A*) en una solución 0.10 *M* en $Cl^-$, 0.0010 *M* en $OCl^-$ y 0.50 *M* en $H^+$?

**A-13.** La separación del $As_2O_3$ del PbS puede efectuarse con una solución de $Na_2S + NaOH$. Calcule los milimoles de $Na_2S$ que se requieren teóricamente, si la mezcla original consiste en 0.200 milimoles de cada uno de los dos sulfuros. ¿Cuántos ml de $HNO_3$ 6.00 *N* se requerirían teóricamente para disolver el sulfuro residual suponiendo la reducción del nitrato a gas NO y la oxidación del sulfuro de azufre a la forma elemental?

**A-14.** (*a*) ¿Cuántos ml de solución de $MgCl_2$ 0.100 *N* se requieren teóricamente para precipitar el As como $MgNH_4AsO_4$, de 10.0 ml de una solución de $Na_3AsO_4$ que es 0.100 *N* como sal de sodio y contiene un exceso de $NH_4Cl$, $NH_4OH$ sin otros solutos? (*b*) ¿Cuántos ml de solución de $H_2S$ 0.100 *M* se requerirían para precipitar el As como $As_2S_5$, de una solución similar después de acidificar? (*c*) ¿Cuántos g de piroarsenato de magnesio pueden obtenerse calcinando el precipitado de $MgNH_4AsO_4$ mencionado?

**A-15.** (*a*) Balancee la siguiente ecuación y exprésela como la diferencia entre dos reacciones de semicelda: $\underline{HgS} + ClO_3^- + Cl^- \longrightarrow HgCl_4^= + SO_4^=$. (*b*) Suponga que se disuelven 0.233 g de HgS de acuerdo con esta ecuación y que la solución se diluye hasta obtener 50.0 ml. Si se encuentran iones cloruro en suficiente cantidad como para llevar la concentración de iones cloruro a 0.510 *M*, ¿cuántos mg de Hg están presentes como simples iones $Hg^{++}$? (La constante de disociación del $HgCl_4^= = 1.0 \times 10^{-16}$.)

***A-16.** (*a*) De los productos de solubilidad del $Mg(OH)_2$ y del $Fe(OH)_3$, calcule los g de $Fe^{3+}$ que pueden quedar disueltos en 100 ml de una solución de tal alcalinidad que 243 mg de $Mg^{++}$ fallen justamente para precipitarse como $Mg(OH)_2$. (*b*) Si, al precipitar el grupo $(NH_4)_2S$, el volumen de la solución es de 100 ml y es 0.100 *M* en $NH_3$ disuelto y 1.00 *M* en iones $NH_4^+$, ¿cuántos g de $Mg^{++}$ y de $Fe^{3+}$ pueden quedar sin precipitar como hidróxidos? (*c*) ¿Cuál es el pH de la solución y qué color se le dará a la solución mediante el indicador rojo de cresol?

***A-17.** (*a*) ¿Cuál es la molaridad de una solución de $CrCl_3$ que es 0.10 *N* como sal? (*b*) ¿Cuántos miliequivalentes de la sal están presentes en cada ml? (*c*) Si el Cr se oxida a

dicromato y el volumen de la solución se duplica, ¿cuál es la normalidad del $Na_2Cr_2O_7$ presente, como sal de sodio? (*d*) ¿Cuántos milimoles de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ se requieren para reducir el dicromato en 1.00 ml de esta solución a iones Cr(III), en presencia de ácido? (*e*) Escriba la ecuación iónica para la última reacción, como la diferencia entre dos reacciones de semicelda (*f*) ¿Cuál es el potencial (en términos de las literales) entre los iones $Cr^{3+}$ y los iones $Cr_2O^{=}_7$ en una solución que es *A M* en la primera, *B M* en la última y *C M* en iones $H^+$?

A-18. Una solución contiene 0.286 g de $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ disueltos en 500 ml. (*a*) ¿Cuál es la normalidad de la solución como una sal férrica? (*b*) ¿Cuál es su normalidad como un sulfato? (*c*) ¿Cuántos ml de $NH_4OH$ 3.00 *N* se requieren para precipitar todo el Fe como $Fe(OH)_3$? (*d*) ¿Cuántos ml de una solución que contiene 0.333 milimoles de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ por ml se requieren para precipitar todo el sulfato? (*e*) ¿Cuál es la normalidad de la solución de $BaCl_2$? (*f*) ¿Cuántos ml de ácido sulfúrico (gravedad específica, 1.20) se requieren teóricamente para disolver el precipitado de $Fe(OH)_3$? (*g*) ¿Cuáles son la normalidad y la molaridad del $H_2SO_4$?

A-19. Empezando con 0.010 iones g de $Zn^{++}$, ¿cuántos milimoles de $NH_3$ se requieren teóricamente para formar el ion complejo de amonio? Si se usa el triple de $NH_3$ y el volumen total es de 250 ml, ¿cuál es la concentración molar del $Zn^{++}$?

A-20. En el análisis del grupo $(NH_4)_2S$, a menudo se usa el $H_2O_2$ en presencia de ácido para oxidar los iones ferrosos y para reducir el $MnO_2$. (*a*) Exprese cada reacción como la diferencia entre dos reacciones de semicelda. (*b*) En la última reacción, ¿cuántos ml de gas $O_2$ (en condiciones estándares) se desprenden por exceso de $H_2O_2$ en un peso de $MnO_2$ que aporta en la reacción una suficiente cantidad de iones $Mn^{++}$ para dar con $BiO_2$ 0.0119 g de iones $MnO_4^-$? (*c*) Combine las dos reacciones de semicelda incluyendo $H_2O_2$ para dar la ecuación de desproporción del $H_2O_2$.

A-21. (*a*) Si la acción del $KNO_2$ en presencia de ácido acético da con $CoCl_2$ un precipitado de $K_3Co(NO_2)_6$ más gas NO, ¿qué fracción del $KNO_2$ en reacción actúa como agente oxidante? (*b*) Exprese mediante símbolos el producto de solubilidad del precipitado y la constante de disociación del ion complejo presente en la solución de la pequeña cantidad del precipitado que se disuelve.

*A-22. Una solución es 0.030 *F* en iones $Sr^{++}$. (*a*) ¿Qué valor debe tener la concentración de iones cromato para que se empiece a precipitar $SrCrO_4$ (producto de solubilidad del $SrCrO_4 = 3.0 \times 10^{-15}$)? (*b*) ¿Cuántos g de $Ba^{++}$ podrían quedar disueltos en cada ml de tal solución (producto de solubilidad del $BaCrO_4 = 3.0 \times 10^{-10}$)? (*c*) La constante de acción de las masas para el equilibrio $2CrO_4^{=} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{=} + H_2O$ es de $4.2 \times 10^{14}$. Si la solución mencionada contiene suficiente $HC_2H_3O_2$ y $NH_4C_2H_3O_2$ para dar un pH de 5.0, ¿cuál sería la concentración del ion dicromato?

*A-23. (*a*) ¿Cuántos ml de una solución de $K_2Cr_2O_7$ que es 0.100 *N* como sal de potasio se requerirán para precipitar 0.00100 átomos gramo de Ba, como $BaCrO_4$? (*b*) Si 50 ml del $K_2Cr_2O_7$ se redujeron por el $SO_2$ en presencia de HCl y la solución resultante se diluyó hasta tener 100 ml, ¿cuál será la normalidad de la solución como sal crómica y cuál será la normalidad de la solución, en iones sulfato que ahora contiene?

A-24. (*a*) ¿Cuántos g de $CaCl_2$ deben tomarse para preparar 100 ml de solución 0.20 *N*? *b*) ¿Cuántos milimoles de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ se requerirían para precipitar todo el Ca? (*c*) ¿Cuántos átomos gramo de Mg podrían teóricamente retenerse como $Mg(C_2O_4)_2^{=}$ por esta

cantidad de ácido oxálico? (*d*) Si el precipitado de Ca se calcina a $CaCO_3$, ¿cuántos ml de gas (medidos sobre agua a 750 mm de Hg y 20° C) se desprenderán? (*e*) Si se requieren *A* ml de HCl para neutralizar el $CaCO_3$ obtenido por esta calcinación, ¿qué volumen (en función de *A*) de $H_2SO_4$ de la misma normalidad que la del HCl se requerirá para neutralizar el CaO obtenido por fuerte ignición del $CaCO_3$?

A-25. (*a*) ¿Cuántos g de $NH_3$ serían liberados de 1.00 peso equivalente gramo de $(NH_4)_2SO_4$ por la acción del NaOH? (*b*) Si este $NH_3$ fuese absorbido en agua y diluido hasta tener un litro, ¿cuál sería la normalidad y la gravedad específica de la solución, aproximadamente? (*c*) ¿Cuántos ml de $H_2SO_4$ 3.40 *M* neutralizaría?

*A-26. Al preparar una solución para un análisis aniónico, un sólido se hierve con solución de $Na_2CO_3$. (*a*) Si 1.00 g de $CaF_2$ se trata así con 50 ml de una solución 3 *N* en iones $CO_3^=$ y después se enfría a 20 °C y el $CaF_2$ sin descomponer se filtra, ¿cuál sería la concentración molar de iones $F^-$ en el filtrado? *b*) ¿Qué porcentaje de la sal original se muestra que se ha metatizado? Suponga condiciones de equilibrio.

A-27. (*a*) Complete y balancee la siguiente reacción: $NO_3^- + Al + OH^- \longrightarrow NH_3 + AlO_2^-$. (*b*) También escríbala como la diferencia entre dos reacciones de semicelda. (*c*) Si 250 mg de $NaNO_3$ se reducen como antes, con exceso de Al en presencia de NaOH, ¿cuántos ml de $H_2SO_4$ *N*/2 se requerirán para neutralizar el $NH_3$ liberado? (*d*) ¿Cuántos átomos gramo de Al se requieren teóricamente para la reducción?

A-28. (*a*) Si 100 mg de oxalato de sodio, $Na_2C_2O_4$, se calientan con $H_2SO_4$ concentrado, ¿qué volumen de gases mezclados se obtendría al medir sobre agua a 753 mm de Hg y 25° C? ($Na_2C_2O_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + CO + CO_2 + H_2O$.) (*b*) ¿Qué volumen de gas se obtendría (bajo las mismas condiciones de temperatura y presión mencionadas), si los 100 mg de oxalato de sodio se trataran con exceso de $KMnO_4$ en presencia de $H_2SO_4$ diluido?

# II. ANÁLISIS CUANTITATIVO

## AGUA. PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

*A-29. Un fabricante compró 130 ton de material a (0.20 × %A) cents/lb, bajo la garantía de 10.00% A. El material se embarcó en carros y al recibirlo, el fabricante mandó analizarlos. El químico encontró 10.46% A, pero descuidó asentar que había secado la muestra. El fabricante pagó sobre la base del 10%, pensando que había hecho negocio. En realidad perdió $520. ¿Cuál era el porcentaje de humedad en el material?

*A-30. Una muestra de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ + NaCl pierde el 10.00% de su peso al calcinarse fuertemente. (*a*) ¿Cuál es el porcentaje de NaCl en la muestra? (*b*) Si el agua de una muestra de 0.100 g de este material se extrae con $CH_3OH$ y se titula con el reactivo de Karl Fisher, ¿cuántos átomos mg de $I_2$ se usarán? (*Nota:* el reactivo es $I_2$ + metanol + piridina + $SO_2$; la reacción neta de titulación es $H_2O + I_2 + SO_2 + CH_3OH \longrightarrow 2HI + CH_3HSO_4$.)

A-31. Una muestra de peróxido de hidrógeno medicinal tiene una gravedad específica de 1.010 y está etiquetada como "10 volúmenes", lo cual significa que la solución producirá, en la descomposición simple 10 veces su volumen de gas $O_2$ (en condiciones están-

dares). (*a*) ¿Cuál es la molaridad de la solución? (*b*) ¿Cuál es su normalidad como agente oxidante y como agente reductor? (*c*) ¿Cuántos ml de $KMnO_4$ 0.100 *N* se requerirán para titular una muestra diluida de 1.00 g de la solución, en presencia de ácido? (*d*) ¿Cuántos ml de solución de $Na_2S_2O_3$ 0.100 *M* se requerirán para titular el $I_2$ liberado cuando se agrega un exceso de KI y ácido a una muestra diluida de 1.00 g de la solución? (*e*) Si una muestra de 1.00 g se diluye y se trata en presencia de NaOH con tres veces la cantidad teórica de $Na_3AsO_3$ requerida para reducir el $H_2O_2$, ¿cuántos ml de $KIO_3$ 0.100 *M* se requerirán para titular el exceso de As(III) en presencia de HCl 4 *N* ($CHCl_3$ como indicador)?

## SODIO. POTASIO

***A-32.** (*a*) ¿Cuántos g de Pt (disueltos en agua regia) y cuántos ml de $HClO_4$ (3.00 *N* como ácido) se requieren teóricamente para precipitar el K de 0.2123 g de $K_3PO_4$ sin permitir el exceso acostumbrado de reactivo (véase la sección 8-8)? (*b*) ¿Cuánto pesaría el primer precipitado después de la calcinación? (*c*) Si el K en una pequeña porción de la muestra se determinase como cobaltinitrito de sodio-potasio con la subsecuente titulación con $KMnO_4$ 1.00 *N*, ¿cuál sería el valor de cada ml del $KMnO_4$ en términos de mg de K en la porción tomada?

***A-33.** Se debe producir potasa cáustica mediante la electrólisis de una solución de KCl. Se requiere una solución que contenga 100 g de KOH por litro. Se usa una corriente promedio de 900 amp. Al final de 5 h, se han producido 102 litros de KOH y 5.00 ml de la solución, que se retiran para análisis, se encuentra que neutralizan 7.600 milimoles de biftalato de potasio. (*a*) ¿Cuánto tiempo más debe continuarse la corriente para producir la concentración deseada? y (*b*) ¿cuál es la eficiencia de la corriente en el cátodo?

**A-34.** En el método de J.L. Smith para el K (véase la sección 8-8), usando una muestra de 0.5000 g de mineral, el analista falla al extraer todo el $NH_4Cl$ del NaCl + KCl. El precipitado con $H_2PtCl_6$ pesa 0.08921 g y al calcinar, el peso es de 0.05969 g. (*a*) ¿Cuál sería el peso si el precipitado calcinado se lavara con agua y se secara y (*b*) ¿cuál es el porcentaje de $K_2O$ en el mineral? (*c*) Si en la mezcla de cloruro habían 50.0 mg de NaCl, ¿qué peso de $NaMg(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9 \cdot 6\frac{1}{2}H_2O$ se habría obtenido añadiendo acetato de magnesio + acetato de uranilo + ácido acético al filtrado del precipitado de cloroplatinato, después de eliminar el exceso de ácido cloroplatínico por reducción a Pt metálico?

## AMONIO. AMONIACO. NITRÓGENO

***A-35.** Cierto volumen de una solución que contiene $NO_2^-$ y $NO_3^-$ requiere 5.00 ml de $KMnO_4$ (1.00 ml $\simeq$ 0.0500 milimoles de $Na_2C_2O_4$) y un volumen igual de la solución requiere 15.00 ml de HCl (1.00 ml $\simeq$ 0.0106 g de $Na_2CO_3$) para neutralizar el $NH_3$ liberado por la acción de la aleación Devarda + NaOH. ¿Cuál es la relación en peso de los iones nitrato a los iones nitrito en la solución?

***A-36.** El nitrógeno, que existe como nitruro en un acero de crisol, se determina descomponiendo una muestra de 5.00 g con HCl. El $NH_4Cl$ resultante se descompone con NaOH y el $NH_3$ liberado se absorbe en 10.05 ml de $H_2SO_4$, que es 0.00990 *N* como ácido. Después de la absorción, la cantidad de ácido residual se determina agregando un exceso de KI y de $KIO_3$ y titulando con $Na_2S_2O_3$ estándar el $I_2$ liberado (véase el problema A-37). El $Na_2S_2O_3$ es de tal concentración, que 42.0 ml equivalen al $I_2$ liberado de un exce-

so de KI, por 20.0 ml de $KMnO_4$ 0.0258 *N* y en la titulación mencionada se utilizan 5.14 ml. Calcule el porcentaje del nitrógeno en el acero.

*A-37. El biyodato de potasio, $KH(IO_3)_2$, sirve como estándar primario en acidimetría y en yodimetría. En el siguiente método de micro-Kjeldahl, se utiliza en ambas capacidades.

Un material nitrogenoso orgánico se digiere como en el método de Kjeldahl normal (véase la sección 11-10) y el N se convierte en $NH_4HSO_4$. El $NH_3$ liberado por la acción del NaOH se atrapa en una pipeta de 10.0 ml de solución de $KH(IO_3)_2$, que es 0.0100 *N* como ácido. Se agrega exceso de KI y el $I_2$ liberado requiere 3.10 ml de solución de tiosulfato. Una porción separada de 10.0 ml del biyodato, cuando se trata con exceso de KI, libera suficiente $I_2$ como para requerir 8.65 ml del tiosulfato. Recordando que la liberación del $I_2$ a partir del yodato tiene lugar sólo mientras hay ácido presente (escriba la ecuación), calcule los mg de N que están presentes en la muestra. (La concentración del tiosulfato no se necesita en el cálculo.)

A-38. Una muestra de $NH_4CL$ impuro se disuelve en agua y la solución se divide en dos porciones iguales. Una porción se hace alcalina con NaOH y el $NH_3$ liberado se destila en 100 ml de $H_2SO_4$ 0.1000 *N* y después se encuentra que el exceso de ácido requiere 43.90 ml de NaOH 0.1320 *N* para su neutralización. La otra porción se trata con solución de hipobromito de sodio ($2NH_3 + 3OBr^- \longrightarrow 3Br^- + N_2 + 3H_2O$), y el $N_2$ liberado se encuentra que ocupa 51.30 ml cuando se mide sobre agua a 20° C y 753 mm de Hg de presión. Si el primer método arroja resultados correctos, ¿cuál es el porcentaje de error en el método volumétrico gaseoso?

## PLATA. MERCURIO. ORO. METALES DEL PLATINO

*A-39. De una muestra que contiene $Hg^{++}$, el Hg se precipita con peryodato como $Hg_5(IO_6)_2$. El precipitado se disuelve en KI + ácido, formando $HgI_4^=$ y $I_2$ libre. El último se titula con una solución de $Na_2S_2O_3$, que es 0.100 *N* como sal de sodio. Se requieren 10.00 ml. Escriba la ecuación para disolver el precipitado de Hg y calcule los g de Hg presentes en la muestra.

*A-40. Una solución que contiene 0.1003 g de Hg(II) se trata con $SnCl_2$ y el precipitado de $Hg_2Cl_2$ se titula con $KIO_3$ 0.0200 *M* en presencia de una alta concentración de indicador de HCl ($CHCl_3$) (véase la sección 12-8). (*a*) Suponiendo que la reducción de yodato a $I_2$ libre se realiza completamente antes que la conversión de $I_2$ a $ICl_2^-$ comience, escriba las ecuaciones para los dos pasos en la reacción de titulación, calcule el volumen de $KIO_3$ que se requiere para dar una máxima intensidad de color al indicador de $CHCl_3$ y calcule el volumen adicional de $KIO_3$ que se requiere para hacer desaparecer el color violeta del indicador de $CHCl_3$. (*b*) ¿Cuál será la normalidad de la solución de $KIO_3$ cuando se usa en trabajos yodimétricos ordinarios?

*A-41. En la determinación colorimétrica de pequeñas cantidades de oro, se realizan mediciones de la luz de la longitud de onda apropiada que se transmite a través de la solución que contiene el producto coloreado que se forma por la adición de $SnCl_2$. A una concentración *A* de oro, se encuentra que el 70.0% de la luz se transmite a través de cierta longitud de la solución. Si la ley de Lambert y Beer es aplicable, ¿cuál será el porcentaje transmitido a través del doble de la longitud de la solución a una concentración de 0.800*A*?

A-42. El mercurio, como la plata, forma un tiocianato insoluble [$Hg^{++} + 2CNS^- \longrightarrow Hg(CNS)_2$] y puede determinarse por titulación con KCNS estándar. ¿Cuántos ml de

KCNS 0.08333 $N$ se requerirán para titular la solución de 0.6000 g de una amalgama consistente en 70.00% de Hg y 30.00% de Ag?

A-43. La adición de un exceso de $NH_4Cl$ a una solución de Pt(IV) y Pd(II) precipita sólo al primero como $(NH_4)_2PtCl_6$. Si los dos metales están presentes en cantidades iguales en la solución (en peso), ¿cuál será la relación del peso del precipitado de sal de $NH_4^+$ al del precipitado amarillo que se obtiene al agregar dimetilglioxima al filtrado acidificado de la precipitación del Pt? (*Nota:* La fórmula del precipitado del Pd es $[(CH_3)_2{\cdot}CNOH{\cdot}CNO]_2Pd$.)

## HALÓGENOS. ÁCIDOS DE HALÓGENOS. CIANURO. TIOCIANATO

A-44. En la determinación de fluoruro en una mezcla de sal dada, el gas formado por la interacción del fluoruro con $SiO_2$ se absorbe en agua y la solución resultante se titula con NaOH (1.000 ml $\simeq$ 0.01021 g de biftalato de potasio). Si se requieren 20.00 ml del NaOH, ¿qué peso del precipitado se habría obtenido si el mismo peso de la muestra se hubiese analizado gravimétricamente para determinar fluoruro, por precipitación, como PbClF?

## BARIO. ESTRONCIO. CALCIO. MAGNESIO

*A-45. Dados los siguientes datos: 25.00 ml de solución de $I_2 \simeq 0.02473$ g de $As_2O_3$; 30.00 ml de solución de $I_2 \simeq 45.00$ ml de solución de $Na_2S_2O_3$; 25.00 ml de $Na_2S_2O_3$ reducirán el $I_2$ liberado de un exceso de KI por 31.00 ml de solución de $KMnO_4$; 15.00 ml de $KMnO_4 \simeq 17.00$ ml de solución de $KHC_2O_4{\cdot}H_2C_2O_4{\cdot}2H_2O$; 1.000 ml del tetraoxalato $\simeq$ 1.100 ml de solución de NaOH; 10.00 ml de NaOH $\simeq$ 12.00 ml de solución de HCl. ¿Cuántos g de $CaCO_3$ se harán reaccionar mediante 30.0 ml de la solución de HCl?

*A-46. Una muestra de $MgSO_4{\cdot}7H_2O$ supuestamente puro pesa 0.8000 g. El Mg se precipita como $MgNH_4PO_4$, y el peso del producto después de calcinación en aire a pirofosfato de magnesio es de 0.3900 g. El peso de $BaSO_4$ que se obtiene de otra muestra de 0.8000 g es de 0.8179 g. *a)* ¿Se apega el material a la fórmula dada? *b)* Si no es así, ¿cómo y en qué grado difiere? *c)* ¿Cuál es el porcentaje de agua en la muestra?

*A-47. El bario puede determinarse volumétricamente (después de precipitarlo como $BaCrO_4$) ya sea por el proceso del permanganato o por un proceso yodimétrico. En el primero, el cromato del $BaCrO_4$ se reduce con $Fe^{++} + H^+$, y en el segundo se reduce con $I^- +$ ácido, con liberación de $I_2$ libre. (*a*) Si en el proceso del permanganato se usaron 25.00 ml de sulfato de amonio ferroso 0.1000 $N$ y el exceso ferroso requirió 10.50 ml de $KMnO_4$ 0.06667 $N$, ¿qué peso de $BaSO_4$ se precipitaría durante las reacciones de titulación? (*b*) Si se hubiese aplicado el método yodimétrico en el mismo peso de la muestra, ¿cuántos ml de $Na_2S_2O_3$ 0.06667 $M$ se hubiesen requerido para el $I_2$ liberado?

A-48. Una muestra de calcita que pesa 1.402 g se titula con HCl y requiere 25.02 ml. (*a*) ¿Cuál es la potencia alcalina de la muestra, en función del porcentaje de CaO si 20.00 ml del HCl neutralizarán justamente el $NH_3$, que puede ser liberado de 4.000 milimoles de $(NH_4)_3PO_4{\cdot}2H_2O$? Muestre la forma general de la curva de titulación (pH contra ml de solución titulante) que se obtiene en la titulación mencionada, de (*b*) el $CaCO_3$, (*c*) el $NH_3$ liberado.

A-49. El carbonato de magnesio básico corresponde aproximadamente a la fórmula $4MgCO_3{\cdot}Mg(OH)_2{\cdot}6H_2O$ (peso formular = 503.7). Una muestra que pesa 1.000 g se di-

suelve en 25.00 ml de HCl 1.000 *N* y el exceso de ácido requiere 5.01 ml de NaOH 1.010 *N*. (*a*) Encuentre el porcentaje de pureza de la muestra, en función de la fórmula teórica mencionada y de las razones para explicar por qué el resultado es mayor que el 100%. (*b*) ¿Cuál sería la pérdida con la ignición de una muestra de 1.000 g de sustancia pura?

**A-50.** Un estudiante analiza un mineral que contiene 34.75% de Ca. Usando una muestra de 1.000 g, encuentra 35.26% de Ca. (*a*) Si el error se debió a calcinación insuficiente del precipitado de $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$ originando contaminación del CaO por el $CaCO_3$, ¿cuál fue el porcentaje de $CaCO_3$ en el producto calcinado? (*b*) ¿Cuál fue el porcentaje de error? (*c*) ¿Qué volumen de $H_2SO_4$ (gravedad específica, 1.060) debe agregarse a este producto para convertir todo el Ca en $CaSO_4$? (*d*) ¿Cuál sería el nuevo peso del producto calcinado?

## PIEDRA CALIZA. CAL. CEMENTO

***A-51.** Una muestra de piedra caliza de magnesia tiene la siguiente composición: $SiO_2 = 3.10\%$; $Fe_2O_3 + Al_2O_3 = 0.20\%$; $CaO = 34.10\%$; $MgO = 17.20\%$; $CO_2 = 45.50\%$. En la manufactura de cal, a partir de lo anterior, el $CO_2$ se reduce al 3.00%. (*a*) ¿Cuántos ml de $KMnO_4$ 0.2500 *N* se requerirán para titular el precipitado de $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ que se obtiene de una muestra de 0.5000 g de la cal? (*b*) Demuestre que el análisis de la piedra caliza original da una indicación o no de reemplazamiento isomórfico.

**A-52.** De los siguientes datos, encuentre el porcentaje de $SiO_2$, $Al_2O_3$, MgO y CaO en una muestra de cemento que pesa 0.6005 g. Peso del $SiO_2 = 0.1380$ g; peso del $Fe_2O_3 + Al_2O_3 = 0.1201$ g; peso del $Mg_2P_2O_7 = 0.0540$ g; volumen de $KMnO_4$ (1.000 ml ≈ 0.007060 g de $As_2O_3$) para el Fe reducido en el precipitado calcinado mencionado = 2.05 ml; volumen del mismo $KMnO_4$ para el precipitado de $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ = 45.12 ml.

**A-53.** Cierta piedra caliza contiene sólo $SiO_2$, $FeCO_3$, $CaCO_3$ y $MgCO_3$. De una muestra que pesa 1.200 g, se obtuvieron 0.0400 g de $Fe_2O_3$, 0.5003 g de $CO_2$ y 0.5007 g de pirofosfato de magnesio. (*a*) Encuentre el volumen de solución de oxalato [que contiene 35.00 g de $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ por litro] que se requieren para precipitar el Ca como $CaC_2O_4 \cdot H_2O$. (*b*) También calcule la normalidad del $KMnO_4$, si se requirieron 38.00 ml para titular el precipitado de oxalato.

## HIERRO. ALUMINIO. BERILIO. TITANIO. ZIRCONIO

***A-54.** Una muestra de 1.000 g de limonita que contiene impurezas activas se disuelve en ácido y la solución se divide en dos partes iguales. Una porción se reduce y se titula con $KMnO_4$ (1.000 ml ≈ 0.008193 g de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$). La otra se neutraliza justamente y se agregan 40.00 ml de $NH_4OH$ 1.500 *N* para precipitar el Fe como $Fe(OH)_3$. Esto está en exceso de la cantidad necesaria y el número de ml en exceso es igual al número de ml de $KMnO_4$ que se requieren en el proceso volumétrico. ¿Cuál es el porcentaje de Fe en la muestra?

***A-55.** Se ha sugerido un método yodimétrico para determinar el Zn. El elemento se precipita con ácido selenioso como $ZrOSeO_3$. El precipitado se disuelve, se trata con KI ($SeO_3^= + 4I^- \longrightarrow \underline{Se} + 2I_2 + 3H_2O$) y el $I_2$ liberado se titula subsecuentemente con

tiosulfato. Si por este método se requirieron 5.00 ml de $Na_2S_2O_3$ 0.08333 *N* para un peso dado de la muestra, ¿cuántos g de residuo se obtendrían al calcinar hasta $ZrO_2$, el $ZrOSeO_3$ obtenido de otra muestra del mismo peso?

*A-56. Si se requieren justamente 60.00 ml de $BaCl_2$ (0.1000 *N* como agente precipitante) para precipitar todo el sulfato de una muestra de $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$, parcialmente deshidratado, pero por lo demás puro, ¿cuántos ml de $NH_4OH$ (gravedad específica, 0.900) se requerirán para precipitar justamente todo el Fe como $Fe(OH)_3$, a partir de 100 veces ese peso de muestra?

*A-57. Después de la descomposición de una muestra de 0.5000 g de cierto mineral y de la eliminación de $SiO_2$, la adición de $Br_2$ y $NH_4OH$ precipita el $Fe(OH)_3 + Al(OH)_3$. Al calcinar, los óxidos resultantes pesan 0.1205 g. Después se funden con $KHSO_4$, se disuelven con $H_2SO_4$ diluido, se pasan a través de Zn amalgamado y se titula el $Fe^{++}$ con $KMnO_4$ (1.000 ml ≈ 0.02500 milimoles de $Na_2C_2O_4$), para lo cual se requieren 22.46 ml. (*a*) ¿Cuál es el porcentaje de $Al_2O_3$ y de FeO en la muestra original? (*b*) ¿Cuántos ml de $NH_4OH$ (gravedad específica = 0.970) se requirieron para precipitar todo el hierro férrico y el aluminio de la solución después de neutralizar el ácido?

*A-58. El hierro por medio del hidrógeno se obtiene reduciendo $Fe_2O_3$ puro con $H_2$. El material resultante debe contener por lo menos el 90% de Fe metálico y generalmente está contaminado con $Fe_3O_4$. El Fe metálico es soluble en una solución neutra de $FeCl_3$ ($Fe + 2Fe^{3+} \longrightarrow 3Fe^{++}$), y el $Fe^{++}$ se determina por titulación con $KMnO_4$. En un análisis real, se pesan 0.5000 g en un matraz volumétrico de 100 ml, se desplaza el aire con $CO_2$ y se agrega agua. Después, 2.500 g (un exceso) de $FeCl_3$ anhidro se agregan y el matraz se tapa y se agita. La solución se diluye hasta la marca, se mezcla y se filtra. Una porción de 20.00 ml del filtrado se acidifica, se agrega una solución titulante de $MnSO_4$ y la solución se titula con $KMnO_4$ 0.1094 *N*. Si se requieren 44.16 ml, ¿cuál es el porcentaje de Fe metálico en la muestra?

*A-59. El zirconio(IV) puede determinarse por precipitación con $H_2SeO_3$. Al reposar largamente, la selenita de zirconil, $ZrOSeO_3$, que se forma primero, cambia con lentitud a $Zr(SeO_3)_2$. Este precipitado se filtra, se disuelve en NaF + ácido [$Zr(SeO_3)_2 + 6F^- \longrightarrow ZrF_6^{=} + 2SeO_3^{=}$] y la solución resultante se trata con KI ($H_2SeO_3 + 4I^- \longrightarrow Se + 2I_2 + 3H_2O$). El $I_2$ liberado se titula con tiosulfato estándar. En este método, ¿a cuántos mg de Zr equivale cada ml de $Na_2S_2O_3$ (el cual es 0.1000 *N* como *sal de sodio*)?

*A-60. Se sabe que una muestra de sulfato de aluminio está contaminada con Fe(II) y Mn(II). La muestra, que pesa 3.362 g, se disuelve en ácido diluido y se agregan $Br_2 + NH_4OH$ para precipitar $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ y $MnO_2$. Al tratar el precipitado con $HNO_3$ concentrado, se disuelven los hidróxidos de Fe y Al, dejando el $MnO_2$. Éste se calcina al aire (formando $Mn_3O_4$) y el producto pesa 0.0363 g. La solución de $HNO_3$ se evapora con $H_2SO_4$ y el Fe(III) se reduce finalmente y se titula con 4.90 ml de $KMnO_4$ 0.1020 *N*. Una solución ácida de 3.829 g de la sal original da, con $Br_2 + NH_4OH$, un precipitado que, al calcinar al aire, pesa 0.5792 g. ¿Cuáles son los porcentajes de $Al_2O_3$, Mn y Fe en el material original?

*A-61. El Al en cierta muestra se precipita con oxina y el precipitado se disuelve en HCl y se titula con $KBrO_3$ estándar (+ KBr) (véase la sección 12-9). Si se usa un exceso de KBr y la titulación requiere 48.0 ml de $KBrO_3$ (de los cuales 1.00 ml liberará de un exceso de KI, en presencia de ácido, suficiente $I_2$ como para requerir 1.00 ml de $Na_2S_2O_3$ 0.100 *N*), ¿qué

peso de residuo se habría obtenido si el precipitado de oxina se hubiese calcinado al aire para dar el óxido?

*A-62. Una roca de silicato contiene Fe(II), Al(III) y Ti(IV). Una muestra que pesa 0.6050 g se descompone por medio de un fundente oxidante, se elimina el $SiO_2$ y se agrega $NH_4OH$ para precipitar los hidróxidos de Fe(III), Al y Ti. El precipitado calcinado pesa 0.5120 g. Se funde con $K_2S_2O_7$, se deslava de los compuestos solubles con ácido y la solución se divide en dos porciones iguales. Una porción se vacía a través de Zn amalgamado y la solución se atrapa en un exceso de solución de alumbre férrico. Esta solución se titula con $KMnO_4$ 0.08333 *N*, de la cual se requieren 19.56 ml. La otra porción se reduce con $SnCl_2$, el exceso estannoso se destruye y la solución se titula con la solución de $KMnO_4$ mencionada, de la cual se requieren 11.94 ml. Encuentre los porcentajes de FeO, $Al_2O_3$ y $TiO_2$ en el silicato (véase la nota del problema A-65).

**A-62.** (*a*) ¿Cuántos ml de $NH_4OH$ (gravedad específica 0.946) se requieren para precipitar el Fe como $Fe(OH)_3$, de ese peso de $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ puro que requiere 0.34 ml de $HNO_3$ (que contiene 55.79% en peso de $HNO_3$) para su oxidación? (Suponga que no hay reducción de $HNO_3$ a NO.) (*b*) ¿Cuántos ml de $KMnO_4$ (que contienen 0.03000 milimoles de Mn por ml) se requerirían para oxidar el Fe(II) en una solución ácida, del peso de muestra indicado?

**A-64.** Una muestra de mineral de Ti se trata de tal manera, que todo el Fe presente está como Fe(II) y todo el Ti como Ti(III). Después la solución se titula con solución de alumbre férrico, de la cual 50.00 ml producen 0.4000 g de $Fe_2O_3$. Si la muestra original pesa 0.6000 g y se usaron 15.00 ml de la solución de alumbre férrico, ¿cuál es el porcentaje de $TiO_2$ en el mineral?

**A-65.** El Fe(III) en una solución de una muestra de 0.800 g de mineral de Ti se redujo con $SnCl_2$ y después se hizo reaccionar con 26.0 ml de $KMnO_4$ (1.00 ml ≈ 0.800 ml de solución de tetraoxalato de potasio, que es 0.0800 *N* como ácido). La solución ácida del mismo peso de muestra se redujo con Zn y la solución reducida se atrapó en una solución de alumbre férrico, la cual después reaccionó con 48.0 ml del $KMnO_4$ mencionado. Suponiendo que el mineral original estaba compuesto sólo por $Fe_2O_3$, $TiO_2$ y $SiO_2$, encuentre el porcentaje de cada constituyente. [*Nota:* El Zn reduce al Fe(III) en Fe(II) y al Ti(IV) en Ti(III); el $SnCl_2$ reduce sólo al Fe(III).]

**A-66.** El Be puede determinarse volumétricamente, precipitando con oxina y titulando con $KBrO_3$, como en el caso del Al. Con los datos numéricos dados en el problema A-61, encuentre el peso del producto que se obtiene al calcinar el precipitado de oxina de Be a BeO.

## CERIO. TORIO. URANIO. BISMUTO. BORO

*A-67. El tetraborato de sodio anhidro reacciona con $H_2O$ de acuerdo con la siguiente ecuación: $B_4O_7^{=} + 5H_2O \longrightarrow 2H_2BO_3^- + 2H_3BO_3$. La sal anhidra puede disolverse en agua y titularse directamente con HCl, con anaranjado de metilo como indicador, como se muestra en la siguiente reacción: $H_2BO_3^- + H^+ \longrightarrow H_3BO_3$. Después de convertir el tetraborato de sodio en ácido bórico por dicha reacción, se agrega un alcohol polihídrico adecuado y el primer hidrógeno del ácido bórico se titula por medio de NaOH estándar, con indicador de fenolftaleína. Los siguientes datos se obtuvieron de una muestra de tetraborato: muestra = 0.03050 g; volumen de HCl requerido (anaranjado de metilo)

= 26.35 ml; volumen de NaOH requerido para titular el ácido bórico = 58.10 ml; normalidad del NaOH = 0.1030; 40.00 ml NaOH = 36.35 ml HCl. Calcule el porcentaje de $Na_2B_4O_7$ presente en la mezcla (*a*) con los datos de la titulación ácida, (*b*) con los datos de la titulación alcalina.

**A-68.** El Ce(IV) y el Th(IV) pueden separarse de muchos otros elementos por precipitación, como yodatos. Éstos se convierten en oxalatos y después se calcinan y se pesan como óxidos [$2Ce(IO_3)_4 + 24H_2C_2O_4 \longrightarrow Ce_2(C_2O_4)_3 + 4I_2 + 42CO_2 + 2H_2O$; $Th(IO_3)_4 + 2H_2C_2O_4 \longrightarrow Th(C_2O_4)_2 + 4HIO_3$; $2Ce_2(C_2O_4)_3 + 4O_2 \longrightarrow 4CeO_2 + 12CO_2$; $Th(C_2O_4)_2 + O_2 \longrightarrow ThO_2 + 4CO_2$].

Si una solución contiene $1.000 \times 10^{-3}$ átomos gramo de Ce(IV) y $5.000 \times 10^{-4}$ átomos gramo de Th(IV), (*a*) ¿cuántos milimoles de ácido oxálico se requerirían teóricamente para reaccionar con los yodatos precipitados?, (*b*) ¿qué peso de mezcla de óxido se obtendría, (*c*) ¿cuántos ml de $FeSO_4$, que es 0.1000 *N* como agente reductor, se requerirían para titular potenciométricamente el Ce en presencia de ácido? y (*d*) Muestre la apariencia general de la curva de titulación (fem contra ml).

**A-69.** Si el Bi se determina precipitándolo como $(BiO)_2C_2O_4$ y titulando el oxalato con $KMnO_4$ estándar, ¿cuál es el valor de cada ml de $KMnO_4$ N/10 en términos de g de $Bi_2O_3$?

**A-70.** Con los datos dados en el problema A-68, describa un posible método yodimétrico para determinar el cerio e indique el peso miliequivalente que debe usarse en los cálculos.

**A-71.** Una solución de nitrato de uranilo, $VO_2(NO_3)_2$, se divide en dos partes iguales. Una porción se evapora con $H_2SO_4$, se diluye y se pasa a través de una columna de Zn, la cual reduce los iones uranilo a iones uranosos ($U^{4+}$). Después la solución requiere 20.50 ml de $KMnO_4$ 0.1200 *N* para retitular a $UO_2^{2+}$. El $UO_2^{2+}$ en la otra porción se precipita con $NH_4OH$ como $(NH_4)_2U_2O_7$, y el precipitado se calcina a $U_3O_8$ y se pesa como tal. (*a*) Escriba la ecuación para titular y calcinar (el $NH_3$ y el $N_2$ se encuentran entre los productos en el último caso) y (*b*) calcule el peso del óxido obtenido.

## COBRE. PLOMO. ZINC. CADMIO. LATÓN

***A-72.** ¿Cuál es el porcentaje de cobre en un acero si, con una muestra de 5.00 g, el volumen gaseoso de $H_2S$ (medido bajo condiciones estándares) requerido para precipitar el Cu como CuS es de 2.00 ml más que el volumen de solución de $Na_2S_2O_3$ 0.100 *N* requerido subsecuentemente para el Cu por el método yodimétrico? (Véase la sección 12-7.)

***A-73.** En cierto método volumétrico para la determinación del Cu, el elemento se precipita como CuCNS y el precipitado se titula con $KIO_3$ estándar en solución de HCl 4 *N*. (*a*) Si el $KIO_3$ es de tal concentración que 1.00 ml liberará, con un exceso de KI en presencia de ácido, suficiente $I_2$ para reaccionar con 1.00 ml de $Na_2S_2O_3$ 0.1000 *N*, ¿cuál es el valor de cada ml del $KIO_3$ en términos de mg de Cu en el método mencionado? *b*) Si la solución contiene la cantidad de Cu que requiere 5.00 ml del $Na_2S_2O_3$ 0.1000 *N* en el método yodimétrico común para el Cu, ¿cuántos ml del $KIO_3$ mencionado se requerirán para alcanzar el punto en la titulación por el método del yodato que corresponde a la máxima intensidad del color azul de lavanda del indicador de $CHCl_3$? Suponga que la primera reacción en la titulación del $KIO_3$ se completa antes que la segunda reacción empiece. (Véase la sección 12-8.)

*A-74. Muestras de plomo rojo ($Pb_3O_4$ o $PbO_2 \cdot 2PbO$) parecen contener exceso de $PbO_2$. Cuando tales muestras se tratan con $HNO_3$ diluido, el monóxido se disuelve, dejando un residuo de $PbO_2$ hidratado, el cual puede determinarse añadiendo un exceso de oxalato y titulando el exceso con $KMnO_4$ estándar. (Véase la sección 12-4.)

Una muestra que pesa 0.7000 g se trata con $HNO_3$ diluido y posteriormente con 5.000 miliequivalentes de $Na_2C_2O_4$. La solución resultante se diluye y el exceso de oxalato se titula con $KMnO_4$ 0.09987 *N*. Del hecho de que se requieren 28.56 ml, calcule (*a*) el porcentaje total de $PbO_2$ (libre y combinado) en la muestra, (*b*) la potencia oxidante, expresada en función del porcentaje de $Pb_3O_4$, (*c*) bajo la suposición de que la muestra está compuesta sólo de $Pb_3O_4$ y $PbO_2$, el porcentaje de cada uno.

A-75. (*a*) ¿Cuántos ml de $HNO_3$ (gravedad específica, 1.130) se requieren teóricamente para disolver 5.00 g de latón que contiene 0.61% Pb, 24.39% Zn y 75.00% Cu? Suponga la reducción del $HNO_3$ a NO por cada constituyente. (*b*) ¿Qué fracción del volumen de ácido se usa para la oxidación? (*c*) ¿Qué volumen de $H_2SO_4$ (gravedad específica, 1.420) se requiere para desplazar el readical $NO_3^-$ de la mezcla de sales después de evaporar el exceso libre de $HNO_3$?

A-76. Un latón que pesa 0.800 g contiene 75.02% Cu, 23.03% Zn y 1.95% Pb. (*a*) ¿Qué volumen de $Na_2S_2O_3$ 0.1000 *N* se usaría en la determinación del Cu, añadiendo KI y titulando el $I_2$ liberado? (*b*) ¿Qué volumen de $KMnO_4$ 0.05000 *N* se requeriría para el Pb, si se precipita como $PbCrO_4$, se disuelve en ácido, se reduce con 25.00 ml de $FeSO_4$ 0.04000 *N* y el exceso de $Fe^{++}$ se titula con el $KMnO_4$? (*c*) ¿Qué peso de pirofosfato de zinc se obtendría en la determinación del zinc?

A-77. ¿Qué peso de mineral de zinc debe tomarse para un análisis, de manera que (*a*) el número de ml de solución de $K_4Fe(CN)_6$ 0.1000 *M* usados en el método volumétrico, sean iguales que el porcentaje de Zn en el mineral, (*b*) el número de ml de una solución de $K_4Fe(CN)_6$, que es 0.1000 *N* como agente reductor, sea el doble del porcentaje de Zn en el mineral, (*c*) el número de ml de una solución de $K_4Fe(CN)_6$, que es 0.1000 *N* como sal de potasio, sea la mitad del porcentaje de Zn en el mineral? (Véase la sección 14-1).

A-78. Si al analizar un mineral de Cu, produce 0.235 g de $Cu_2S$ después de ser calentado con S en una corriente de $H_2$, ¿cuántos g de $KIO_3$ reaccionarían en el método del yodato con el mismo peso de mineral? (Véase la sección 12-8.)

A-79. Si 0.5000 g de una aleación que contiene 25.00% de Cu requieren 20.00 ml de KCN para su titulación, ¿cuál es el equivalente de 1.000 ml del KCN (*a*) en términos de g de $AgNO_3$ (método de Liebig para el cianuro) (*b*) en términos de g de Ni (indicador de KI)? y (*c*) ¿Cuántos ml de solución de $KIO_3$ se requerirían para el mismo peso de muestra, por el método del yodato si, con un exceso de KI, 15.00 ml del $KIO_3$ habrán liberado suficiente $I_2$ para reaccionar con un volumen de tiosulfato 0.1000 *N* equivalente a 0.1000 g de $K_2Cr_2O_7$? (Véanse las secciones 12-8 y 14-1.)

A-80. Si en el análisis de un latón que contiene 28.00% de Zn se comete un error al pesar una muestra de 2.500 g, el cual dio 1.0 mg de más en la pesada, (*a*) ¿qué porcentaje de error (relativo) se hizo en la determinación del Zn? (*b*) ¿Qué volumen de una solución que contiene 90.0 g de $(NH_4)_2HPO_4$ por litro se requirió para precipitar todo el Zn como $ZnNH_4PO_4$ y (*c*) ¿qué peso de precipitado de $Zn_2P_2O_7$ calcinado se obtuvo?

A-81. En la electrólisis de una muestra de latón que pesa 0.8000 g se obtienen 0.0030 g de $PbO_2$ y un depósito de Cu igual en peso al del pirofosfato de Zn obtenido posteriormente de la solución residual. ¿Cuál es la composición porcentual del latón?

## ESTAÑO. ANTIMONIO. ARSÉNICO

*A-82. Una muestra de metal tipo que pesa 1.100 g se disuelve en $H_2SO_4$ concentrado. Se agrega HCl concentrado a la solución enfriada y luego se hierve y se diluye. En este punto, la solución contiene Sb(III) y Sn(IV). El Sb(III) se titula con $KMnO_4$ (1.00 ml ≈ 0.00558 g de Fe) para lo cual se requieren 32.80 ml. Después la solución se hierve con Pb pulverizado, el cual reduce el Sb(V) a Sb(III) y el Sn(IV) a Sn(II). El Sn(II) se titula en solución fría con $I_2$ (1.00 ml ≈ 0.0500 milimoles de $As_2O_3$), para lo cual se requieren 9.27 ml. (*a*) ¿Cuáles son los porcentajes de Sn y de Sb en la aleación? (*b*) Si el mismo peso de aleación se hubiese tratado con $HNO_3$ 6 *N* y el material residual se hubiese calcinado, ¿qué peso del producto se hubiese obtenido?

*A-83. Una muestra que pesa 0.250 g y contiene As se disuelve y la solución, que ahora contiene As(III), se electroliza. Se libera $AsH_3$ y se lleva a 50.0 ml de $I_2$ 0.125 *N*. El exceso del último reacciona con 20.0 ml de tiosulfato del cual 1.00 ml ≈ 0.00500 g de Cu. Encuentre (*a*) el porcentaje de $As_2O_3$ en la muestra y (*b*) el tiempo requerido para la electrólisis, si se usa una corriente de 3.00 amp y sólo el 40.0% de la corriente se utiliza para reducir el $As(AsH_3 + 4I_2 + 4H_2O \longrightarrow H_3AsO_4 + 8I^- + 8H^+)$.

*A-84. Una mezcla de $As_2O_3 + As_2O_5 +$ materia inerte se disuelve y se titula en una solución neutra con $I_2$ [1.00 ml ≈ 1.00 ml $KMnO_4$ ≈ 0.0500 milimoles $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$], para lo cual se requieren 20.00 ml. La solución resultante se acidifica y se agrega un exceso de KI. El $I_2$ liberado requiere 30.50 ml de $Na_2S_2O_3$ del cual cada ml equivale a 0.0100 milimoles de $KH(IO_3)_2$. Calcule el peso de $As_2O_3 + As_2O_5$ combinados en la muestra.

A-85. Una aleación que contiene As pesa 5.10 g. El As se destila como $AsCl_3$, de una solución concentrada de HCl de la muestra y finalmente se titula en solución neutra con $I_2$ (1.00 ml ≈ 1.00 ml $Na_2S_2O_3$ ≈ 0.0024 g Cu). Si se requieren 5.00 ml, ¿cuál es el porcentaje de As en la aleación? Si el As se desprendiese como arsino y el gas se absorbiese en exceso de $I_2$ 0.100 *N*, ¿cuántos ml de $Na_2S_2O_3$ 0.0833 *N* equivaldrían al $I_2$ utilizado? (Véase el problema A-83.)

## CARBONO. DIÓXIDO DE CARBONO. SILICIO. TUNGSTENO. MOLIBDENO

*A-86. Una muestra de 2.00 g de acero se quema en $O_2$ y el $CO_2$ desprendido, después de pasarlo a través de trenes adecuados de purificación, se atrapa en 100 ml de solución de $Ba(OH)_2$. El líquido sobrenadante requiere 75.0 ml de HCl [1.00 ml ≈ 0.00626 g $Na_2CO_3$; 1.00 ml ≈ 1.12 ml de la solución de $Ba(OH)_2$]. (*a*) ¿Cuál es el porcentaje de carbono en el acero y (*b*) cuál habría sido la ganancia de un bulbo de Ascarita, si una muestra similar se hubiese analizado por el método de absorción?

A-87. Con la suposición de que el $Mo_{21}O_{71}$ es una mezcla de $MoO_3$ y $Mo_2O_3$, (*a*) ¿qué porcentaje del Mo total está en el estado trivalente y (*b*) qué porcentaje está en el estado 6-valente?

**A-88.** (*a*) ¿Qué volumen de HF 6.00 *N* se requiere teóricamente para volatilizar el $SiO_2$ de 0.5000 g de $KAlSi_3O_8$? (*b*) ¿Qué volumen de $SiF_4$ a 29° C y 765 mm de Hg se produce?

**A-89.** Una muestra de 3.00 g de acero que contiene 1.21% de Si y 0.23% de W se disuelve en $HNO_3$ concentrado y se evapora a sequedad. ¿Cuál será el peso del residuo insoluble en ácido que se calcinó, antes y después del tratamiento con HF?

## CROMO. VANADIO

***A-90.** Se desea preparar una solución de acetato crómico que contenga el equivalente de 8.00% de $Cr_2O_3$ en peso, para su uso como cáustico. Se hace un lote del material a la concentración aproximada y se encuentra que tiene una gravedad específica de 1.195. Se toma una muestra de 2.000 ml para análisis y el Cr(III) se oxida a dicromato. A la mición se le agregan 50.00 ml de solución de $FeSO_4$ y el exceso de Fe(II) requiere 17.32 ml de $KMnO_4$ 0.1334 *N* para su oxidación (25.00 ml de solución de $FeSO_4 \simeq 21.73$ ml de solución de $KMnO_4$). ¿Cuántas lb de agua deben evaporarse de 1 ton del licor, para dar la concentración deseada?

***A-91.** Una muestra de acero al cromo-vanadio que pesa 2.00 g se disuelve en $H_2SO_4 + H_3PO_4$ y se agrega $HNO_3$ para oxidar el Fe y los carburos. En presencia de un catalizador de $Ag^+$, se agrega $(NH_4)_2S_2O_8$ para oxidar el Cr(III) a dicromato, los iones $VO^{++}$ a metavanadato ($HVO_3$) y los iones $Mn^{++}$ a permanganato. El exceso de peroxidisulfato se destruye por ebullición y el $MnO_4^-$ se reduce con unas gotas de HCl. La adición de 25.0 ml de $FeSO_4$ 0.1010 *N* origina la reducción del vanadato y del dicromato y el exceso de $Fe^{++}$, junto con el $VO^{++}$ se titulan con $KMnO_4$ 0.1120 *N*, del cual se requieren 12.6 ml. Se agrega una pequeña cantidad de $FeSO_4$ para reducir el vanadato de nuevo y el exceso de $Fe^{++}$ se destruye por oxidación con peroxidisulfato. El $VO^{++}$ sólo se titula con el $KMnO_4$ mencionado y se requieren 0.86 ml. Calcule el porcentaje de Cr y de V en la muestra.

**A-92.** Si 0.3938 g de $Na_2V_4O_9$ se reducen y se requieren 10.00 ml de $KMnO_4$ (1.000 ml $\simeq$ 0.05360 g $Na_2C_2O_4$) para oxidar el V a ácido vanádico nuevamente, encuentre el número de oxidación del V reducido.

**A-93.** La determinación de ácido vanádico ($HVO_3$) en presencia de ácido molíbdico ($H_2MoO_4$) depende del hecho de que el ácido vanádico sólo se reduce a $VO^{++}$ por el $SO_2$ en $H_2SO_4$ diluido y se puede reoxidar con solución estándar de permanganato. Tanto el ácido vanádico como el molíbdico se reducen con Zn amalgamado, el primero a $V^{++}$ y el último a $Mo^{3+}$. Estas reacciones se llevan a cabo en un reductor de Jones y los constituyentes reducidos se oxidan al pasarlos por un exceso de sal férrica y $H_3PO_4$. Una reducción equivalente del $Fe^{3+}$ a $Fe^{++}$ tiene lugar. Después el $Fe^{++}$ se titula con solución estándar de permanganato.

| *Reducción con* $SO_2$ | | *Reducción con* Zn | |
|---|---|---|---|
| Gramos de muestra | = 0.4500 | Gramos de muestra | = 0.4500 |
| Normalidad del $KMnO_4$ | = 0.1092 | Normalidad del $KMnO_4$ | = 0.1092 |
| Ml de $KMnO_4$ | = 8.23 | Ml de $KMnO_4$ | = 8.23 |

(*a*) Complete y balancee todas las ecuaciones de este proceso. (*b*) Exprese la cantidad de vanadato como porcentaje de V y la cantidad de molibdato como porcentaje de Mo.

A-94. Calcule el porcentaje de Cr y de V en un acero al cromovanadio, a partir de los siguientes datos:

*Cromo.* Una muestra que pesa 2.00 g se disuelve en ácido. El tratamiento posterior trae como consecuencia la formación de $Fe^{3+}$, $Mn^{++}$, $Cr_2O_7^-$ y $VO_3^-$. Se agrega una pipeta de 25 ml de solución de $Fe^{++}$ [39.2 g $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ por litro]. Así, el Cr se reduce a $Cr^{3+}$ y el V a $VO^{++}$. La solución se trata con $KMnO_4$ (1.00 ml $\simeq$ 0.92 ml de la solución ferrosa) y requiere 14.28 ml para alcanzar el punto final. En este paso sólo se oxidan el $VO^{++}$ y el exceso de $Fe^{++}$. Para corregir por sobretitulación e interferencias de color, la solución se hierve hasta destruir el color del permanganato y la solución se lleva a la misma tonalidad de color como anteriormente con el $KMnO_4$ estándar, para lo cual se requiere 0.08 ml.

*Vanadio.* En dicha solución el V se reduce ahora a $VO^{++}$ con solución diluida de $FeSO_4$ y el exceso de $Fe^{++}$ se oxida con una pequeña cantidad de peroxidisulfato (el cual no afecta al V). El vanadil se retitula a vanadato con el $KMnO_4$ citado, para lo cual se requieren 1.10 ml. Puede suponerse que la solución se sobretitula al mismo grado que en la primera titulación.

*A-95. Una solución contiene $Cr_2(SO_4)_3$, $K_2Cr_2O_7$, $H_2SO_4$ libre y ningún otro ingrediente activo. La solución se diluye hasta tener 500 ml y se toman porciones alícuotas de 50 ml para los siguientes análisis cuyo propósito es determinar la composición cuantitativa de la solución.

En una porción de 50 ml, el Cr(III) se oxida en presencia de ácido, con $NaBiO_3$ y el exceso de este último se filtra. La adición de 75.00 ml de $FeSO_4$ 0.09539 *N* al filtrado reduce el Cr(VI) total y después el exceso de Fe(II) requiere 7.93 ml de $KMnO_4$ 0.1020 *N* para su oxidación.

En otra porción de 50 ml, el Cr(III) se precipita con $NH_4OH$ como $Cr(OH)_3$ y después de calcinación, este precipitado produce 0.0812 g de $Cr_2O_3$.

El filtrado del precipitado de $Cr(OH)_3$ se acidifica con HCl y el sulfato presente produce 1.415 g de $BaSO_4$.

Calcule (*a*) el número de g de $Cr_2(SO)_4$ (peso fórmula = 392.3) y de $K_2Cr_2O_7$ en los 500 ml de la solución original diluida y (*b*) la cantidad de $H_2SO_4$ libre en esta solución expresada como normalidad ácida.

## MANGANESO. COBALTO. NÍQUEL

*A-96. Si el Mn en 50.0 ml de una solución de $KMnO_4$ 0.0833 *N* se redujo a la condición manganosa, ¿cuántos ml de dicha solución serían equivalentes al Mn en la solución reducida por (*a*) el método de Volhard, (*b*) el método del bismutato y (*c*) el método del clorato? (Véase la sección 12-4.)

*A-97. Se ha demostrado que los iones manganosos pueden titularse potenciométricamente con solución estándar $KMnO_4$ solución casi neutra de pirofosfato, de acuerdo con la ecuación $4Mn^{+} + MnO_4^- + 8H^+ + 15H_2P_2O_7^{=} \longrightarrow 5Mn(H_2P_2O_7)^{3-} + 4H_2O$. ¿Cuál es el valor de cada ml de $KMnO_4$ en términos de g de Mn por este método, si cada ml del $KMnO_4$ equivale a 0.002040 g de formato de sodio $HCO_2Na$, cuando se titula de acuerdo con la ecuación $3HCO_2^- + 2MnO_4^- + H_2O \longrightarrow 2MnO_2 + 3CO_2 + 5OH^-$?

*A-98. (*a*) Un acero se va a usar como estándar para análisis subsecuentes de otros aceros, para determinar el Mn por el método del persulfato. Para determinar el porcentaje de Mn en el acero estándar, se analiza una muestra que pesa 1.05 g por el método del bismutato. Se utiliza una pipeta de 25 ml de sulfato de amonio ferroso y la titulación requiere 13.2 ml de $KMnO_4$ (1.00 ml $\doteq$ 0.00201 g $Na_2C_2O_4$; 1.00 ml $\doteq$ 1.02 ml de la solución ferrosa). ¿Cuál es el porcentaje del Mn en el acero?

(*b*) En el análisis de rutina de cierto acero al carbono por el método del persulfato, el análisis se corre en paralelo con un análisis correspondiente al acero estándar mencionado. Se usa el mismo peso de muestra en ambos casos. El acero estándar requiere 10.4 ml de solución de arsenito; el acero desconocido requiere 17.1 ml. ¿Cuál es el porcentaje de Mn en el último acero? (*c*) Si en el método del persulfato se usó una muestra de 1.00 g y la solución de arsenito contenía 1.10 g de $As_2O_3$ por litro, ¿a qué número promedio de oxidación se redujo el Mn en la titulación? (Véase la sección 12-4.)

A-99. Dados los siguientes datos en el análisis de la pirolusita por el proceso yodimétrico, (*a*) encuentre el volumen de solución de fosfato que contiene 90.0 g de $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ por litro, que se requeriría para precipitar el Mn como $MnNH_4PO_4$, de 0.5000 g de la muestra y (*b*) encuentre el peso de precipitado de Mn después de la calcinación, a $Mn_2P_2O_7$. Peso de la muestra = 1.000 g; solución de $Na_2S_2O_3$ requerida = 40.40 ml; la solución de tiosulfato equivale en potencia reductora a una solución de $SnCl_2$ que contiene 29.75 g de Sn por litro.

A-100. (*a*) ¿Qué volumen de agua de bromo (30.0 g de $Br_2$ por litro) se requeriría teóricamente para precipitar como $MnO_2$ todo el Mn de una solución de ácido acético de iones manganosos, si el precipitado da, después de la calcinación al aire, 0.1060 g de $Mn_3O_4$? (*b*) ¿cuántos ml de solución de $H_2SO_3$ (gravedad específica, 1.028, con 5.00% de $SO_2$ en peso) se requerirán para disolver el precipitado de $MnO_2$? y (*c*) ¿qué peso de producto se obtendría si se precipitase el Mn con $NH_4Cl + (NH_4)_2HPO_4 + NH_4OH$ y el precipitado se calcinase al aire a pirofosfato de Mn?

A-101. Una muestra de mineral que pesa 0.8900 g produce 0.2670 g de Ni + Co por electrólisis y, de una solución de los metales depositados, se obtiene un precipitado de 0.9405 g, con dimetilglioxima. Si el Co se precipitase con $\alpha$-nitroso-$\beta$-naftol, ¿qué peso de $Co_3O_4$ se obtendría, si el precipitado se calcinase en $O_2$? (la fórmula del precipitado de Ni es $[(CH_3)_2 \cdot CNOH \cdot CNO]_2Ni$.)

## FÓSFORO

*A-102. (*a*) Calcule el porcentaje de P en un acero a partir del hecho de que una muestra de 2.00 g produce un precipitado de fosfomolibdato el cual, cuando se disuelve en 20.0 ml de NaOH 0.500 *N* requiere 27.0 ml de $HNO_3$ 0.333 *N* para retitular. (*b*) ¿Qué peso de acero debe tomarse para un análisis de tal forma que cada 100 ml de $KMnO_4$ 0.100 *N* que se usen en la titulación, por el método de Blair, representen directamente el porcentaje de P? (*c*) En este último proceso, dé el peso equivalente gramo del $P_2O_5$, del Mo y del $Mo_{24}O_{37}$.

*A-103. Un precipitado normal de fosfomolibdato de amonio, de una muestra de bronce que pesa 1.00 g, se reduce con Zn. La solución reducida requiere 21.3 ml de $KMnO_4$ 0.100 *N* para la reoxidación a Mo(VI). Si la aleación contiene 0.20% de P, ¿a qué óxido hipotético se redujo el Mo por el Zn?

*A-104. Un método para determinar el fostato consiste en titularlo en solución de ácido acético en presencia de iones $NH_4^+$ con una solución estándar de acetato de uranilo, de acuerdo con la ecuación $PO_4^{3-} + UO_2^{2+} + NH_4^+ \longrightarrow UO_2NH_4PO_4$. El indicador es ferrocianuro, el cual da un color café con exceso de $UO_2^{2+}$. (*a*) Si la solución estándar es 0.100 *N* como sal de acetato ordinaria y se utilizan 10.0 ml en la titulación, ¿cuántos g de $P_2O_5$ combinado se demuestran estar presentes? (*b*) Si el precipitado de fosfato se calcina, ¿cuál sería el peso del producto?

*A-105. Una solución que contiene $H_3PO_4$ se trató con $(NH_4)_2MoO_4 + NH_4NO_3$ y se obtuvo un precipitado amarillo anormal, el cual, después de secar, puede suponerse que consistía en $[(NH_4)_3PO_4]_x(MoO_3)_y$. Este precipitado se secó, se pesó y se disolvió en $NH_4OH$ y la solución se completó a 500 ml. De éstos se tomaron 50.0 ml, se acidificaron con $H_2SO_4$, se redujeron con Zn-Hg y se pasaron directamente por una solución con exceso de alumbre férrico, la cual sirvió para oxidar el Mo(III) a Mo(V). Para oxidar el $Fe^{++}$ y llevar el Mo a Mo(VI), se requirió un número de ml de $KMnO_4$ 0.125 *N* igual a 15.39 veces el peso en g del precipitado amarillo original. Calcule la relación de $y$ a $x$ en la fórmula del precipitado amarillo.

A-106. (*a*) ¿Cuántos ml de mezcla de magnesia (1.00 *N* con respecto al $MgCl_2$) se requieren para precipitar el fosfato de 0.2000 g de $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$? (*b*) ¿Cuántos g de $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ se obtendrían teóricamente del mismo peso de la muestra?

A-107. ¿Qué peso de acero debe tomarse para un análisis de manera que el número de ml de $KMnO_4$ 0.125 *N* que se requieren por el método del alumbre férrico sea 200 veces el porcentaje de P en el acero?

A-108. Una muestra de acero de 2.00 g se disuelve en $HNO_3$ y el fosfato resultante se precipita con molibdato como el precipitado amarillo normal. El Mo en el precipitado se reduce a la forma correspondiente al óxido hipotético $Mo_{16}O_{27}$ y requiere 10.0 ml de $KMnO_4$ 0.100 *N* para la reoxidación a Mo(VI). Encuentre el porcentaje de P en el acero.

A-109. Un acero se va a usar como estándar para las determinaciones de fósforo. Se analiza mediante un método exacto (árbitro) en el cual se obtiene un precipitado de fosfomolibdato, de una muestra que pesa 3.00 g. El precipitado se disuelve y el P se precipita subsecuentemente como $MgNH_4PO_4$. En la calcinación, este precipitado produce un residuo de pirofosfato que pesa 0.0109 g.

En el análisis de rutina de un acero al carbono por el método alcalimétrico, el análisis se corre en paralelo con un análisis correspondiente del acero estándar mencionado. En los dos casos se utilizan los mismos pesos de muestra y en cada caso se usan también 25 ml de una pipeta de NaOH estándar. La retitulación con $HNO_3$ empleando indicador de fenolftaleína requiere 10.2 ml del ácido en el caso del acero estándar y 8.6 ml en el caso del acero desconocido. (*a*) Si 1.00 ml NaOH $\approx$ 1.08 ml $HNO_3$, ¿cuál es el porcentaje de P en el acero al carbono? (*b*) Si la concentración del $HNO_3$ fuese 0.105 *N*, ¿qué peso de la muestra debería haberse tomado en cada caso?

## OXÍGENO. AZUFRE. SELENIO

*A-110. Una muestra de $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ puro se disuelve y el Fe se precipita con $NH_4OH$. Si el precipitado calcinado pesa 0.1597 g, (*a*) ¿qué volumen del $NH_4OH$ (gravedad específica, 0.900) se requiere teóricamente para la precipitación del $Fe(OH)_3$,

(*b*) ¿cuántos ml de $BaCl_2$ 0.100 *N* se requerirían para precipitar el sulfato del filtrado de Fe y (*c*) cuántos ml de $Na_2S_2O_3$ 0.100 *N* se requerirían para determinar esta cantidad de sulfato por el método yodimétrico (de Hinman)?

*A-111. En la determinación del S en el acero por el "método de evolución", el S se desprende como $H_2S$ por la acción del HCl y finalmente se titula con $I_2$ estándar ($H_2S + I_2 \longrightarrow S + 2I^- + 2H^+$). Usando este método, se obtuvieron los siguientes datos: peso de la muestra = 5.03 g; $I_2$ agregado = 15.6 ml; $Na_2S_2O_3$ usado para la retitulación = 12.7 ml; 1.00 ml $I_2 \simeq 1.09$ ml $Na_2S_2O_3$, 1.00 ml $Na_2S_2O_3 \simeq 0.00504$ g Cu. (*a*) Encuentre el porcentaje del S en el acero, (*b*) Si el $H_2S$ desprendido se hubiese titulado con una solución que contenga 0.0100 moles de $KIO_3$ y 0.4 moles de KI por litro, ¿cuál habría sido la lectura de la bureta? (Véase la sección 12-7.)

*A-112. Para determinar su composición aproximada, se analiza una muestra de sulfato de aluminio hidratado que ha perdido algo de su agua de cristalización y se especifica, por tanto, como $Al_2(SO_4)_3 \cdot XH_2O$. Se disuelve una muestra de 0.5000 g en HCl diluido y se obtiene un precipitado de 0.5602 g de $BaSO_4$. Encuentre el valor de X, hasta tres cifras significativas.

*A-113. La cantidad de $O_2$ disuelto en una agua de río es un factor importante para determinar la condición sanitaria del agua. El método de análisis de Winkler se ha aplicado por mucho tiempo y los siguientes datos se obtuvieron en una de tales determinaciones: Cuando una botella de exactamente 300.0 ml de capacidad se tapó con un tapón de vidrio, se llenó completamente con la muestra de agua a 20° C. Se insertó el tapón y se desechó el exceso. Se retiró el tapón y se mandaron 2.0 ml de una solución de $MnSO_4$ y 2.0 ml de una solución de NaOH + KI de una pipeta, al fondo de la muestra en la botella. Se insertó el tapón y el exceso de 4.0 ml se desechó. El contenido de la botella se mezcló bien. Se quitó el tapón, se puso una porción de 2.0 ml de HCl concentrado de una pipeta, como anteriormente, de nuevo se puso el tapón y se desechó el exceso. La botella se agitó hasta que el precipitado se disolvió y la solución quedó homogénea. Se tomaron 100.0 ml en una pipeta y se titularon con $Na_2S_2O_3$ 0.0100 *N* (con indicador de almidón). Se requirieron 8.88 ml para decolorar la solución A 20 °C, el agua saturada con $O_2$ contiene 9.19 p.p.m. en peso de ese gas. Calcule el grado de saturación de la muestra de agua. Los cambios químicos esenciales que tienen lugar en el procedimiento son: (1) $Mn^{++} + OH^- \longrightarrow Mn(OH)_2$; (2) $Mn(OH)_2 + O_2 \longrightarrow MnO_2$; (3) $MnO_2 + H^+ + I^- \longrightarrow Mn^{++} + I_2$; (4) $I_2 + S_2O_3^= \longrightarrow I^- + S_4O_6^=$.

*A-114. Se desea preparar una solución de $I_2$ de tal concentración que cada ml sea equivalente a 0.010% de S, cuando éste se determina en una muestra de 5.00 g por el método de evolución. (Véase el problema A-111.) La solución de $I_2$ se prepara como sigue: Cierto volumen de $KMnO_4$ 0.105 *N* se corre de una bureta a una solución acuosa con exceso de KI y la solución se acidifica y se diluye hasta tener 1,000 ml. ¿Qué volumen del $KMnO_4$ deberá usarse?

*A-115. El $H_2S$ en una muestra de gas de iluminación se determina pasando 10.0 pies cúbicos del gas a través de un agente absorbente y oxidando el $H_2S$ a sulfato. Por el método de Hinman se usan 12.00 ml de solución de tiosulfato, que tiene 2/3 de la normalidad como agente reductor, como cierta solución de tetraoxalato de potasio. (Véase el problema A-110.) Si se sabe que 6.00 ml del tetraoxalato reducirán en solución ácida 3.00 ml de una solución de $KMnO_4$ que contiene 6.32 g de la sal por litro, ¿cuál es el contenido de $H_2S$ en el gas en p.p.millar (en volumen)?

*A-116. El método de Norris y Fay para determinar el selenio consiste en titular con $Na_2S_2O_3$ estándar, de acuerdo con la ecuación $H_2SeO_3 + 4Na_2S_2O_3 + 4HCl \longrightarrow Na_2S_4SeO_6 + Na_2S_4O_6 + 4NaCl + 3H_2O$.

El método de Jamieson para determinar el arsénico consiste en titular con $KIO_3$ estándar, de acuerdo con la ecuación $2AsCl_3 + KIO_3 + 5H_2O \longrightarrow 2H_3AsO_4 + KCl + ICl + 4HCl$.

Si el $KIO_3$ mencionado es de tal concentración que 3.00 ml liberan de un exceso de KI en presencia de ácido una cantidad de $I_2$ que reacciona con 3.00 ml del $Na_2S_2O_3$ mencionado y 3.00 ml del $Na_2S_2O_3$ reaccionan con 3.00 ml de $I_2$ 0.100 *N*, (*a*) ¿cuál es el valor de 1.00 ml del $KIO_3$ en términos de g de As? y (*b*) ¿cuál es el valor de 1.00 ml del $Na_2S_2O_3$ en términos de g de Se?

A-117. Una solución de una mezcla de $H_2S$ y NaHS se acidifica con *a* ml de HCl *N*/10 y el total de $H_2S$ entonces presente se determina añadiendo *b* ml de $I_2$ *N*/10 y retitulando con *c* ml de $Na_2S_2O_3$ *N*/10. La acidez al final de la titulación se mide por *d* ml de NaOH *N*/10. Demuestre que el número de g de $H_2S$ presentes en la solución original está dado por la fórmula $[c + 2d - (b + 2a)]0.001704$.

A-118. Una muestra se prepara para un análisis en laboratorio mezclando $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ puro, con una sustancia inerte. Con una muestra que pesa 0.7650 g, un estudiante obtiene correctamente 0.1263 g de $Fe_2O_3$. (*a*) ¿Qué volumen de solución que contiene 25.00 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ por litro será necesaria para precipitar todo el sulfato del filtrado? (*b*) ¿Cuál es el porcentaje del material inerte en la muestra?

A-119. Un sulfato soluble que pesa 0.9261 g produce un precipitado con $BaCl_2$, el cual después de la ignición pesa 1.3724 g. En una ignición posterior, el peso se incrementa a 1.3903 g, debido a que el precipitado, en la forma en que se había pesado primero, había sido parcialmente reducido a BaS el cual, en la ignición posterior, se reoxidó a $BaSO_4$. (*a*) Calcule el porcentaje verdadero de S en la muestra original. (*b*) ¿Qué fracción del S total en el primer producto de la ignición está presente en la forma de sulfuro de azufre?

*A-120. El ácido clorosulfónico ($SO_3 \cdot HCl$) se prepara pasando $Cl_2$ en $H_2SO_4$ concentrado, bajo condiciones adecuadas y el producto normalmente contiene un exceso de $H_2SO_4$, así como algo de $SO_3$ libre. En contacto con el agua se descompone vigorosamente en $H_2SO_4$ y HCl.

En el análisis de cierta muestra del material, un tubo sellado que contene 4.217g se rompe dentro de agua que contiene 50.00 ml de NaOH 1.104 *N*. El ácido aún presente en exceso requiere después 44.82 ml más del NaOH para una titulación por neutralización. El cloruro en la solución neutralizada se determina después, titulando una porción $\frac{1}{5}$ alícuota con $AgNO_3$ 0.1314 *N* (con indicador de $K_2CrO_4$) y se requiere un volumen de 43.65 ml. Calcule los porcentajes de los tres componentes ($SO_3 \cdot HCl$, $H_2SO_4$ y $SO_3$ libre) en la muestra original.

A-121. En el problema A-120, suponiendo que el peso de la muestra y las normalidades de las soluciones estándares son las mismas que ahí se establecieron, ¿qué volumen total del NaOH y qué volumen del $AgNO_3$ deben usarse para que los datos sean aplicables a una mezcla de 78.8% $SO_3 \cdot HCl$, 15.2% $H_2SO_4$ y 6.0% $SO_3$ libre?

*A-122. El peroxisulfato de amonio $(NH_4)_2S_2O_8$ se usa como agente oxidante y normalmente se reduce a sulfato. Una muestra del polvo que contiene sólo impurezas inertes

pesa 0.3000 g. Se disuelve en agua, se acidifica y se trata con exceso de KI. El $I_2$ liberado requiere 24.42 ml de $Na_2S_2O_3$ 0.1023 *M* para su titulación. (*a*) Calcule el porcentaje de pureza de la muestra. (*b*) En solución acuosa caliente, el peroxisulfato se descompone lentamente en sulfato y $O_2$. Si dicha muestra fuese descompuesta completamente de esta manera, ¿cuál sería la ganancia o pérdida de miliequivalentes en acidez?

***A-123.** Cierto óleum consta de una mezcla de $H_2SO_4$, $SO_3$ y $SO_2$. Una muestra que pesa 3.926 g se disuelve en agua ($SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$; $SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3$) y una porción $\frac{1}{5}$-alícuota se titula con NaOH 0.5132 *N* e indicador de anaranjado de metilo, para lo cual se requieren 34.01 ml para el cambio de color. (El anaranjado de metilo cambia en el punto de completa neutralización del $H_2SO_4$, pero a diferencia de la fenolftaleína, sólo en el punto en que el $H_2SO_3$ se ha convertido en $HSO_3^-$). Otro $\frac{1}{5}$ de porción requiere 4.93 ml de $I_2$ 0.1032 *N* para dar un color azul con indicador de almidón. (*a*) Calcule los porcentajes de los tres componentes de la muestra. (*b*) ¿Qué volumen del NaOH se hubiese usado si la fenolftaleína se hubiese sustituido por el anaranjado de metilo?

**A-124.** Cierto óleum consta de $SO_3$ libre y $SO_2$ disuelto en $H_2SO_4$. Una muestra que pesa 0.7850 g se disuelve en agua ($SO_3 \longrightarrow H_2SO_4$; $SO_2 \longrightarrow H_2SO_3$). Con indicador de fenolftaleína, se requieren 17.70 miliequivalentes de NaOH para la completa neutralización de los productos. Otra muestra que pesa 0.7500 g requiere 0.4870 miliequivalentes de $I_2$ para dar un color azul con indicador de almidón. (*a*) ¿Cuál es la composición porcentual del óleum y (*b*) cuántos miliequivalentes de NaOH se habrían usado si el indicador hubiese sido anaranjado de metilo? (El anaranjado de metilo cambia de color en el punto de conversión del $H_2SO_3$ a $HSO_3^-$.)

***A-125.** El ácido fluorhídrico comercial es aproximadamente una solución acuosa del ácido al 50%, pero a menudo se encuentra contaminado con $H_2SiF_6$, $H_2SO_4$ y $H_2SO_3$. Dada tal solución, calcule el porcentaje de cada uno de los cuatro componentes ácidos mencionados, a partir de los datos siguientes:
(*a*) Una muestra que pesa 2.012 g se corre bajo la superficie de una solución concentrada en frío, de $KNO_3$ que contiene 50.00 ml de NaOH 0.5927 *N*. El ácido débil hidrofluorosílico reacciona como sigue: $H_2SiF_6 + 2KNO_3 \longrightarrow K_2SiF_6 + 2HNO_3$. El $HNO_3$ formado, junto con los otros ácidos presentes, se titula a un punto final con fenolftaleína, con 47.20 ml más del NaOH. La solución se calienta y se requieren 3.07 ml más del NaOH para alcanzar el punto final ($K_2SiF_6 + 4NaOH \longrightarrow 4NaF + 2KF + SiO_2 + 2H_2O$). (*b*) Otra muestra del material original que pesa 12.43 g se evapora a un pequeño volumen para eliminar los ácidos volátiles (el $H_2SiF_6$ se descompone en $2HF + SiF_4$). Después el ácido residual requiere 13.80 ml del NaOH estándar mencionado para su neutralización. (*c*) Otra muestra del material original que pesa 15.21 g se titula con $I_2$ 0.1292 *N*, para lo cual se requieren 8.07 ml para dar un color azul con indicador de almidón.

## ANÁLISIS GENERALES Y TÉCNICOS

***A-126.** Una muestra de pirolusita da el siguiente análisis: MnO = 75.00%; CaO = 5.60%; MgO = 4.00%; $SiO_2$ = 15.40%. Una muestra que pesa 1.000 g se disuelve en HCl y el sílice se elimina del modo normal. La solución se neutraliza y el Mn se precipita con $NH_4OH + Br_2$ ($MnCl_2 + Br_2 + 4NH_4OH \longrightarrow \underline{MnO_2} + (NH_4Cl + 2NH_4Br + 2H_2O)$). Del filtrado, el Ca se precipita como oxalato y el precipitado se disuelve y se titula con $KMnO_4$. El Mg se precipita con fosfato de la manera normal y el precipitado se calcina y se

pesa. Calcule hasta tres cifras significativas (*a*) el número de ml de $NH_4OH$ 3.00 *N*, (*b*) el número de ml de solución de $Br_2$ al 3.00% (gravedad específica, 1.10) que se requieren para precipitar el Mn de acuerdo con la ecuación mencionada, (*c*) el número total de ml de solución de $Na_2C_2O_4$ 1.00 *N* para formar $Mg(C_2O_4)_2^{=}$ y precipitar todo el Ca, (*d*) el número de ml de $KMnO_4$ 0.100 *M* para titular el Ca precipitado, (*e*) el peso del precipitado de Mg calcinado y (*f*) el porcentaje de Mn en el material que se obtiene mediante la fuerte ignición de una muestra de la pirolusita original al aire, suponiendo la conversión del $MnO_2$ a $Mn_3O_4$ y ningún otro cambio.

**A-127.** Cierto mineral tiene la siguiente composición: FeO = 14.41%; MnO = 7.12%; CaO = 28.00%; MgO = 3.89%; $SiO_2$ = 2.98%; $CO_2$ = 43.60%. Una muestra de 1.000 g se descompone sin oxidar el Fe(II) y se somete a un análisis sistemático. Calcule, hasta tres cifras significativas (*a*) el número de ml de HF 6.00 *N* que se requiere teóricamente para volatilizar el sílice, (*b*) el número de ml de agua de bromo (gravedad específica, 1.100, con 3.00% de $Br_2$ en peso), (*c*) el número de ml de $NH_4OH$ 3.00 *N* para precipitar el Fe y el Mn juntos, de acuerdo con las ecuaciones $2Fe^{++} + Br_2 + 6NH_4OH \longrightarrow \underline{2Fe(OH)_3} + 2Br^- + 6NH_4^+$; $Mn^{++} + Br_2 + 4NH_4OH \longrightarrow \underline{MnO_2} + 2Br^- + 4NH_4^+ + 2H_2O$, (*d*) el peso de este precipitado después de calcinación al aire, (*e*) el número total de ml de solución de $H_2C_2O_4$ 0.100 *N* para formar el complejo $Mg(C_2O_4)_2^{=}$ y precipitar todo el Ca, (*f*) el peso del material que se obtiene al precipitar el Mg con $(NH_4)_2HPO_4$ del modo normal y calcinando el precipitado y (*g*) el número de ml de $KMnO_4$ que se requieren para titular el $Fe^{++}$ en una muestra de 1.000 g del mineral original después de la descomposición sin oxidación. Cada ml del $KMnO_4$ equivale a 0.006802 g de $HCO_2Na$ en la siguiente titulación: $3HCO_2^- + 2MnO_4^- + H_2O \longrightarrow \underline{2MnO_2} + 3CO_2 + 5OH^-$.

**A-128.** Una muestra de desechos de carne se envía para analizarla. El material consiste principalmente en una mezcla de carne de res y hueso, que ha sido procesado por calentamiento y la muestra se ha molido hasta una consistencia fina. El material de este tipo se usa comercialmente como un importante componente de alimento para aves, galletas para perros y otros productos similares.

Los desechos de los cuales se tomó la muestra se vendieron bajo las siguientes especificaciones: proteína: no menos de 45%, cenizas: no más de 35%, fosfato de hueso: dentro de los límites de 25 a 33%, grasa: no más del 10%, ácidos grasos libres: no más del 10% de la grasa, humedad: no más de 9%, fibra cruda: no más de 2%.

Los datos numéricos siguientes representan los promedios de las determinaciones duplicadas en cada caso. (*a*) Calcule el análisis del material como se indica. (*b*) ¿Cumple con las especificaciones?

*Proteína.* Una muestra de 2.000 g se analizó por el método de Kjeldahl. El $NH_3$ desprendido se atrapó en una solución de $H_3BO_3$ al 5% y se tituló con HCl, para lo cual se requirieron 19.40 ml. El HCl fue estandarizado contra el $NH_3$ liberado de $(NH_4)_2SO_4$ puro [1.000 ml ≐ 0.03490 g $(NH_4)_2SO_4$]. El factor arbitrario para convertir el porcentaje de N en porcentaje de proteína = 6.25.

*Humedad.* Una muestra de 5.000 g se secó a peso constante a 105° C. Peso del material seco = 4.638 g.

*Cenizas.* El material de la determinación de humedad se calcinó hasta calor rojo oscuro. Peso del rediduo = 1.611 g.

*Fosfato de hueso.* Este significa fosfato expresado como $Ca_3(PO_4)_2$. Las cenizas obtenidas se disolvieron en $HNO_3$, la solución se evaporó hasta sequedad y el residuo se puso en $HNO_3$ diluido. Esta solución se filtró y una porción $\frac{1}{40}$-alícuota se trató con

$(NH_4)_2MoO_4$. El precipitado amarillo de fosfomolibdato se filtró y se disolvió en $NH_4OH$ y después el fosfato se precipitó como $MgNH_4PO_4$ y se calcinó. Peso de $Mg_2P_2O_7 = 0.0250$ g.

*Grasa.* Una muestra de 3.000 g del material original se secó y se extrajo con éter anhidro. El extracto de éter se evaporó. Peso del residuo = 0.2700 g.

*Fibra cruda.* El material libre de grasa se digirió con $H_2SO_4$ diluido y después con NaOH diluido de acuerdo con las especificaciones exactas del procedimiento. El residuo se filtró en un crisol de alundo y se secó a 105 °C. Peso del residuo (= fibra + material inorgánico) más el crisol = 11.8366 g. Después el crisol más el residuo se calcinó a un calor al rojo oscuro. Peso del residuo (material inorgánico) más el crisol = 11.8016 g.

*Ácido graso libre.* La grasa de la extracción con el éter mencionado se calentó con alcohol y se tituló con NaOH, usando fenolftaleína como indicador. Volumen de NaOH 0.05050 *N* requerido = 2.16 ml. El ácido graso libre se expresa normalmente como porcentaje de ácido oleico (peso miliequivalente = 0.282) presente en la grasa y no en el material original.

**A-129.** Se propone descargar el licor gastado de colorante proveniente de una industria de colorantes que, en ocasiones, llega a ser de 126 gal/min, en un arroyo cercano. Las pruebas de laboratorio indican que esto puede hacerse satisfactoriamente si el volumen de la corriente es suficiente para diluir el licor de colorante 1,000 veces. Se hacen pruebas del flujo de la corriente agregando a ella una solución de NaCl a razón de 1.00 gal en 24 s. El cloruro en la corriente arriba del punto de dosificación se encuentra titulando 100 ml con $AgNO_3$ 0.01156 *N*, para lo cual se requieren 1.10 ml. Una muestra de 100 ml tomada abajo del punto de dosificación requirió 1.22 ml de la misma solución. Cada ml de la solución dosificadora requirió 73.17 ml de $AgNO_3$. (*a*) ¿Cuál es el flujo de la corriente, en gal/min? (*b*) ¿Cuál es el contenido normal de cloruro de la corriente, en p.p.m? (*c*) ¿Qué dilución se obtendría para la máxima descarga del licor colorante?

**A-130.** El "licor de bisulfito" es una solución acuosa de bisulfitos de calcio y de magnesio [$Ca(HSO_3)_2$ y $Mg(HSO_3)_2$] y un exceso de ácido sulfuroso. Se hace pasando gas $SO_2$ a través de una suspensión de $Ca(OH)_2$ y $Mg(OH)_2$ y generalmente contiene una pequeña cantidad de sulfato, debido a la presencia de $SO_3$ en el gas. El licor se usa en el proceso de digestión del sulfito, para la producción de la pulpa de papel; desintegra las virutas de madera haciendo solubles las partes no celulósicas.

Para pruebas de control en el molino, algún método volumétrico generalmente es suficiente. Los métodos gravimétricos se aplican para análisis completos y más precisos.

*Determinación de la gravedad específica.* Por medio de una balanza de Westphal, determine la gravedad específica del licor. Valor obtenido = 1.050.

En un frasco volumétrico de 100 ml, transfiera una pipeta de 10 ml del licor, diluya a la marca y mezcle.

*Determinación del $SO_2$ total.* Titule con yodo estándar una pipeta de 10 ml de dicha solución preparada. Volumen requerido de $I_2$ 0.1010 $N$ = 10.05 ml. ($HSO_3^- + I_2 + H_2O \longrightarrow HSO_4^- + 2I^- + 2H^+$.)

*Determinación del $SO_2$ disponible.* Titule una pipeta de 10 ml de la solución preparada, con NaOH estándar (usando fenolftaleína como indicador). Volumen requerido de NaOH 0.1100 $N$ = 6.04 ml. ($HSO_3^- + OH^- \longrightarrow SO_3^= + H_2O$.)

*Determinación del sílice.* Evapore una pipeta de 25 ml del licor original, con HCl a sequedad. Deshidrate, disuelva en HCl, filtre y calcine el residuo en la forma normal. Peso del residuo = 0.0027 g.

*Determinación del* $Fe_2O_3 + Al_2O_3$. Use el filtrado de la determinación del sílice y precipite con $NH_4OH$. Filtre y calcine de la manera normal. Peso del precipitado calcinado = 0.0051 g.

*Determinación del* CaO *y del* MgO. Evapore una pipeta de 25 ml del licor original con $H_2SO_4$ a sequedad. Peso del $CaSO_4 + MgSO_4$ = 0.5875 g. Disuelva en HCl, agregue $NH_4OH$ y $(NH_4)_2C_2O_4$. Filtre el precipitado de $CaC_2O_4$ y calcine. Peso del CaO = 0.2225 g.

*Determinación del* $SO_3$. Ponga una pipeta de 100 ml del licor original en un frasco, agregue HCl y desprenda el $SO_2$ por ebullición en una corriente de $CO_2$ para eliminar el aire. Precipite el sulfato con $BaCl_2$. Peso del $BaSO_4$ = 0.0330 g.

El "$SO_2$ disponible" es el $H_2SO_3$ libre más la mitad del $SO_2$ en los bisulfatos de calcio y de magnesio e indica el $SO_2$ en exceso de la cantidad necesaria para formar sulfitos neutros. Se da mediante la titulación con NaOH. El "$SO_2$ total" se da mediante la titulación del yodo. El "$SO_2$ combinado" queda representado por la mitad del $SO_2$ en los bisulfitos de calcio y de magnesio y se encuentra restando el "$SO_2$ disponible" del "$SO_2$ total".

(*a*) Del análisis volumétrico, calcule los porcentajes de "$SO_2$ total", "$SO_2$ disponible" y "$SO_2$ combinado". (*b*) De estos valores, encuentre el porcentaje de "$SO_2$ libre" (es decir, como $H_2SO_3$ libre). (*c*) Del análisis gravimétrico, calcule los porcentajes de $SiO_2$, $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ y $SO_3$. (*d*) Del análisis gravimétrico del calcio y del magnesio, calcule el peso del $SO_2$ combinado como $Ca(HSO_3)_2$ y $Mg(HSO_3)_2$. La mitad de éste es el "$SO_2$ combinado". Calcule este porcentaje y compárelo con el valor obtenido volumétricamente.

# NOVENA PARTE

## Respuestas a los problemas

# RESPUESTAS A LOS PROBLEMAS

**1-1.** (*a*) tres; (*b*) siete; (*c*) cuatro. **1-2.** 332.0. **1-3.** $1.860 \times 10^5$ millas/s **1-4.** (*a*) 6.5 p.p.millar; (*b*) 33.91%; (*c*) 0.12%; (*d*) 3.5 p.p.millar; **1-5.** (*a*) 24 p.p.millar each; (*b*) no. **1-6.** 167.0. **1-7.** (*a*) 0.2555; (*b*) 0.00023; (*c*) 0.00012; (*d*) 0.39 p.p.millar. **1-8.** (*a*) no; (*b*) 0.212 y 0.056; (*c*) 22.813; (*d*) 0.022; (*e*) 0.028; (*f*) 22.83; (*g*) 14 p.p.millar; (*h*) 8.5 p.p.millar. **1-9.** Regla de cálculo, $7.4 \times 10^{-4}$. **1-10.** 0.784. **1-23.** (*a*) 2.5884; (*b*) $\bar{4}.9679$ o $6.9679 - 10$; (*c*) $2.2789$ o $\bar{8}.2789 - 10$; (*d*) 1.2216; (*e*) 280.2; (*f*) 0.0001490; (*g*) 0.001610. **1-24.** (*a*) 0.005864; (*b*) 0.0009005; (*c*) 0.01308; (*d*) 0.4564. **1-25.** 0.03061.

**2-1.** (*a*) +3; (*b*) +3, −2; (*c*) +3; (*d*) +1, +2, +3; (*e*) 0; (*f*) +3, −3; (*g*) +2, +3, +2, −3; (*h*) +2, +1; (*i*) +4, +5; (*j*) +2, +5; (*k*) +6, +7.

**3-1.** (*a*) 0.0781 g; 0.0359 g; (*b*) 39.1 g; 48.0 g. **3-2.** (*a*) 0.00997 g; (*b*) 0.131 g; (*c*) 15.8%. **3-3.** (*a*) 0.686 g; (*b*) 13.5%. **3-4.** (*a*) 0.500; (*b*) 17.0 g; (*c*) 44.8 ml. **3-5.** (*a*) CaO = 0.500 lb; $K_2CO_3$ = 1.23 lb; (*b*) $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ = 1.38 lb; $Ba_3(PO_4)_2$ = 0.860 lb. **3-6.** (*a*) 2.00; (*b*) 0.0556; (*c*) 2.10 g; (*d*) 4.48 g. **3-7.** (*a*) 2.00; (*b*) 176 g; (*c*) 7.27; (*d*) 89.6 ml. **3-8.** (*a*) 0.200; (*b*) 2.50; (*c*) 0.0286; (*d*) 0.633 g. **3-9.** (*a*) 0.0723 g; (*b*) 0.0348 g, 22.8 ml.

**4-1.** (*a*) 1/2,000; (*b*) 1/2,000; (*c*) 1/6,000. **4-2.** (*a*) 0.871 g; (*b*) 5.00 milimoles. **4-3.** (*a*) 15.0 *N*; (*b*) 17.3 ml; (*c*) 325 ml; (*d*) 1.29. **4-4.** (*a*) 7.22 *N*; (*b*) 3.61 *M*. **4-5.** (*a*) 36.7 g; (*b*) 0.275 *F*, 11.0 ml. **4-6.** (*a*) 66.67 ml; (*b*) 40.0 ml. **4-7.** (*a*) 3.00 *M*; (*b*) 3.39 molal. **4-8.** (*a*) 0.365 *N*; (*b*) 0.750 *N*; (*c*) 9.30 ml; (*d*) 558 ml.

**5-1.** 52.0. **5-2.** 306.0. **5-3.** (*a*) 32.2; (*b*) 29.7. **5-4.** −7.0 kg-cal. **5-5.** 483.3 kg-cal. **5-6.** 39.59. **5-13.** 228 min. **5-14.** (*a*) 158 mm; (*b*) 200 mm; (*c*) 187.5 mm. **5-15.** 29.9 ml. **5-16.** (*a*) 90.0 min;

(*b*) 48.2 min. **5-17.** 1,733 años **5-18.** (*a*) 6.25%; (*b*) 14.3%. **5-19.** (*a*) 2*A* min; (*b*) 6.65*A* min. **5-20.** 14.41 ml. **5-21.** 10.5 min. **5-22.** 3.18°. **5-23.** 137 min. **5-34.** (*a*) 2.55, ácido; (*b*) $1.5 \times 10^{-10}$, alcalino. **5-35.** (*a*) 2.0; (*b*) 13.43; (*c*) −0.90. **5-36.** 3.6 *M*. **5-37.** (*a*) $3.5 \times 10^{-11}$, $2.9 \times 10^{-4}$, 3.54; (*b*) $1.8 \times 10^{-13}$, 12.75; 1.25. **5-42.** (*a*) $3.2 \times 10^{-8}$; (*b*) 7.49. **5-43.** $8.9 \times 10^{-3}$ *M*. **5-44.** $[H^+] = 0.00096$ *M*; $[C_2H_3O_2^-] = 0.00096$ *M*; $[HC_2H_3O_2] = 0.049$ *M*. **5-45.** (*a*) 0.019 *M*; (*b*) 0.70 *M*. **5-46.** (*a*) $2.1 \times 10^{-4}$, 6.5%; (*b*) 3.68. **5-47.** $2.2 \times 10^{-6}$ *M*. **5-48.** 0.015%. **5-49.** (*a*) 11.36; (*b*) 8.64. **5-50.** 8.0 g. **5-51.** (*a*) disminuirá; (*b*) aumentará. **5-52.** (*a*) $1.0 \times 10^{-14}$; (*b*) $2 \times 10^{-7}$; (*c*) $9.1 \times 10^{-13}$; (*d*) $1.8 \times 10^{-5}$; (*e*) $7.2 \times 10^{-20}$; (*f*) la cuarta. **5-53.** 900 ml. **5-54.** (*a*) 2.00; (*b*) 12.00; (*c*) 3.00; (*d*) 6.00; (*e*) 5.95; (*f*) 6.05. **5-55.** $1.2 \times 10^{-5}$ *M*, $8 \times 10^{-5}$ *M*. **5-56.** $5.5 \times 10^{-17}$ *M*. **5-57.** $2.9 \times 10^{-8}$ *M*, $5.8 \times 10^{-8}$ *M*. **5-58.** $[Na^+] = 0.040$ *M*; $[Cd^{++}] = 6.4 \times 10^{-5}$ *M*; $[CN^-] = 2.5 \times 10^{-4}$ *M*; $[Cd(CN)_4^{=}] = 0.020$ *M*. **5-59.** $1.06 \times 10^{-9}$ *M*. **5-60.** $2.0 \times 10^{-9}$ *M*. **5-84.** $1.7 \times 10^{-6}$. **5-85.** 9.69. **5-86.** $2.15 \times 10^{-4}$ *M*. **5-87.** $1.7 \times 10^{-6}$; 5.77. **5-88.** $9.4 \times 10^{-14}$; 13.03. **5-89.** 96%. **5-90.** $3.4 \times 10^{-13}$. **5-91.** (*a*) 228 mg; (*b*) 0.0032 mg. **5-92.** (*a*) $3.7 \times 10^{-4}$ g, $4.6 \times 10^{-4}$ g; (*b*) $1.8 \times 10^{-3}$ *M*, $3.6 \times 10^{-3}$ *N*. **5-93.** (*a*) $4.6 \times 10^{-5}$; (*b*) 0.90 mg. **5-94.** $1.4 \times 10^{-21}$. **5-95.** $9.3 \times 10^{-14}$. **5-96.** $\sqrt{8B^3/A}$. **5-97.** $7.0 \times 10^{-5}$. **5-98.** $432A^4$; $6A$. **5-99.** $\sqrt[5]{72A}$. **5-100.** 13.7 mg. **5-101.** $1.2 \times 10^{-19}$ mg. **5-102.** 1.3 mg. **5-103.** (*a*) $6.5 \times 10^3$; (*b*) $3.1 \times 10^{-5}$; (*c*) $4.6 \times 10^8$; (*d*) $1.2 \times 10^8$. **5-104.** $1.6 \times 10^{-49}$. **5-105.** $3.0 \times 10^{-10}$. **5-106.** (*a*) $1.6 \times 10^{-6}$, $1.1 \times 10^{-10}$; (*b*) sulfato, 0.027 mg. **5-131.** $2.4 \times 10^{-4}$ g, 68 g. **5-132.** 0.094 mg. **5-133.** 29.0 g, $1.5 \times 10^{-4}$ g. **5-134.** $1.5 \times 10^{-72}$. **5-135.** 0.0034 peso formular. **5-136.** $2.3 \times 10^{-4}$ peso formular. **5-137.** 0.16 g. **5-138.** $1.2 \times 10^{-20}$ *M*.

**6-1.** (*a*) +0.764 volt; (*b*) −0.295 volt; (*c*) +1.257 volts; (*d*) +0.781 volt. **6-2.** $\underline{PbO_2} + 2Br^- + 4H^+ \longrightarrow Pb^{++} + Br_2 + 2H_2O$; $(\underline{PbO_2} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{++} + 2H_2O) - (Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-)$. **6-3.** (*a*) $2Ag^+ + Cu(s) \longrightarrow Ag(s) + Cu^{++}$; (*b*) $MnO_2(s) + H_2O_2 + 2H^+ \longrightarrow Mn^{++} + O_2 + 2H_2O$. **6-4.** (*a*) $SbO^+ + 2H^+ + 3e \rightleftharpoons \underline{Sb} + H_2O$; (*b*) $NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$; (*c*) $HAsO_2 + 3H^+ + 3e \rightleftharpoons \underline{As} + 2H_2O$; (*d*) $Bi_2O_4(s) + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons 2BiO^+ + 2H_2O$; (*e*) $2BrO_3^- + 12H^+ + 10e \rightleftharpoons Br_2 + 6H_2O$. **6-5.** (*a*) $ZnO_2^{=} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons \underline{Zn} + 4OH^-$; (*b*) $HCO_3^- + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons HCHO + 3OH^-$; (*c*) $Sn(OH)_6^{=} + 2e \rightleftharpoons HSnO_2^- + 3OH^- + H_2O$; (*d*) $\underline{P} + 3H_2O + 3e \rightleftharpoons PH_3 + 3OH^-$; (*e*) $\underline{Ag_2O} + H_2O + 2e \rightleftharpoons 2\underline{Ag} + 2OH^-$ **6-6.** (*a*) 0.15 volt; (*b*) de derecha a izquierda. **6-7.** (*a*) 1.590 volts; (*b*) de izquierda a derecha. (*c*) $\underline{Zn} \longrightarrow Zn^{++} + 2e$; $2Ag^+ + 2e \longrightarrow 2\underline{Ag}$; $\underline{Zn} + 2Ag^+ \longrightarrow Zn^{++} + 2\underline{Ag}$; (*d*) $3.7 \times 10^{-28}$ *M*. **6-8.** (*a*) 0.740 volts, de izquierda a derecha; (*b*) 0.0340 volts, de derecha a izquierda; (*c*) 0.56 volts, de izquierda a derecha; (*d*) 1.31 volts, de derecha a izquierda; (*e*) 0.567 volts, de izquierda a derecha; **6-9.** $4.7 \times 10^{-9}$ *M*. **6-11.** 0.062 volt. **6-12.** −0.50 volt. **6-13.** (*a*) 160; (*b*) +0.85 volt. **6-10.** −0.62 volt. **6-14.** +1.51 volts. **6-15.** +1.46 volts. **6-16.** $1.8 \times 10^{-5}$. **6-17.** $8.5 \times 10^{-28}$ *M*. **6-18.** $1.5 \times 10^{-16}$ *M*. **6-19.** (*a*) $1.7 \times 10^{37}$; (*b*) 0.34; (*c*) $6.3 \times 10^{-37}$; (*d*) $7.0 \times 10^{56}$; (*e*) $2.0 \times 10^{-11}$.

**7-1.** 5.5. **7-2.** 4.2 divisiones. **7-3.** 10.1226 g. **7-4.** 34.9969 g.
**7-5.** 12.3408 g. **7-6.** 16.0006 g. **7-7.** 12.8161 g.
**7-8.** (*a*) 0.99991 g; (*b*) 35.0031 g. **7-9.** −0.2 mg.

**8-1.** (*a*) 0.5884; (*b*) 0.6990; (*c*) 0.3623; (*d*) 0.3399; (*e*) 1.032.
**8-2.** (*a*) 0.07666; (*b*) 0.7492; (*c*) 0.8480; (*d*) 2.739; (*e*) 0.03782.
**8-3.** 0.7793 g. **8-4.** 1.897 g. **8-5.** 94.85%. **8-6.** (*a*) 1.28%; (*b*) 43.32%; (*c*) 1.60%; (*d*) 0.4236 g. **8-7.** 0.3852 g. **8-8.** (*a*) 69.58% Cu, 0.31% Pb, 30.11% Zn; (*b*) 0.3508 g. **8-9.** 8.10%. **8-10.** 5.043%.
**8-11.** (*a*) 42.21%; (*b*) 0.2670 g. **8-12.** (*a*) 12.48%; (*b*) 7.67%.
**8-25.** 31.01. **8-26.** 79.916. **8-27.** 56.66, 55.035, 54.931.
**8-28.** (*a*) 69.9609%; (*b*) 74.961. **8-33.** 0.1558 g. **8-34.** 1.000 g.
**8-37.** (*a*) 4.82 ml; (*b*) 0.71 ml. **8-38.** (*a*) 13.99 ml; (*b*) 4.86 ml.
**8-39.** 18.26 ml. **8-40.** 18.3 ml. **8-41.** 3.56 ml.
**8-42.** (*a*) 39.0 ml; (*b*) 59.9 ml; (*c*) 4.33 ml. **8-43.** 1.24 ml de $NH_4OH$.
**8-44.** 16.6 ml. **8-45.** 11.6 ml. **8-46.** (*a*) 8.68 ml; (*b*) 0.3065 g; (*c*) 1.372 g. **8-47.** (*a*) 19.8%; (*b*) 1.14. **8-48.** A/B = 1/0.581; A/B = 1/0.444. **8-49.** 281 g. **8-50.** (*a*) 18.8%, (*b*) 19.1%.
**8-51.** 5.75 g. **8-52.** (*a*) 26.7%. **8-68.** 33.54%. **8-69.** 8.72% $K_2O$, 8.59% $Na_2O$. **8-70.** (*a*) 10.42% $Na_2O$, 6.11% $K_2O$; (*b*) 1.1349 g.
**8-71.** 21.3%. **8-72.** 2.54%. **8-73.** 23.4%. **8-74.** 0.179 g.
**8-75.** 17.8% Ca, 67.3% Ba. **8-76.** 7.32% $Na_2O$, 10.26% $K_2O$.
**8-77.** 0.212 g. **8-78.** 25.0%. **8-79.** 19.8%. **8-80.** 72.5%.

**9-1.** 39.76%. **9-2.** 17.49%. **9-3.** 44.33%. **9-4.** 77.67% CaO, 16.35% MgO, 2.22% $SiO_2$, 1.65% $Fe_2O_3$, 1.08% $CO_2$, 1.00% $H_2O$.
**9-5.** 76.14% CaO, 18.51% MgO, 4.00% $SiO_2$, 1.37% $CO_2$. **9-6.** 16.6% ZnO, 34.4% de litopón, 15.7% $BaCrO_4$, 33.3% de aceite. **9-7.** 0.15%.
**9-8.** (*a*) 18.11%; (*b*) 0.9062*A* dólares/ton. **9-9.** (*a*) 27.61% $Al_2O_3$, 65.05% $SO_3$, 7.36% $H_2O$; (*b*) 1.805*A* cents/lb. **9-10.** 56.32%.
**9-11.** 59.35%. **9-12.** 56.27%. **9-21.** $C_2H_7N$. **9-22.** $Ca(H_2PO_2)_2$.
**9-23.** $C_7H_6O_2$. **9-25.** $H_2C_2O_4$. **9-26.** $C_{12}O_9$. **9-27.** (*a*) 34.0; (*b*) $H_2O_2$. **9-28.** $C_3H_6O_2$. **9-29.** $N_2H_4$. **9-30.** $C_4H_4N_2$.
**9-31.** (*a*) $C_6H_{12}O_6$; (*b*) −0.558°C. **9-32.** $Si_2H_6$. **9-33.** $C_{10}H_8$.
**9-34.** $C_{16}H_{10}O_2N_2$. **9-35.** $H_2Ca_2Al_2Si_3O_{12}$. **9-37.** $KAlSi_2O_6$.
**9-38.** $Na_2CaS_2O_8$. **9-39.** $Cu_2(OH)_2CO_3$. **9-40.** $2Bi_2(CO_3)_3 \cdot 6Bi_2O_3 \cdot 9H_2O$.
**9-41.** $Ca(Mg,Fe)(SiO_3)_2$. **9-42.** $H_4(Ca,Na_2)Al_2(SiO_3)_6 \cdot 4H_2O$.
**9-43.** $(Mn,Ca)SiO_3$. **9-44.** $(K,Na)AlSi_3O_8$. **9-45.** $HCa_2(Fe,Mn)Al_2B(SiO_4)_4$.
**9-46.** $(H,K)_2(Mg,Fe)_2AlSi_3O_{12}$.

**10-1.** 249.38 g. **10-2.** 10.1. **10-3.** (*a*) 0.016%; (*b*) 497.96 g.
**10-4.** 750.06 ml. **10-5.** 5.9 mm abajo.

**11-1.** (*a*) 136.2 g; (*b*) 72.49 g; (*c*) 54.01 g; (*d*) 34.81 g; (*e*) 57.46 g; (*f*) 50.01 g.
**11-2.** (*a*) 0.04069; (*b*) 0.1578; (*c*) 0.1271; (*d*) 0.1703; (*e*) 0.2124.

**11-3.** (*a*) 0.1382 g; (*b*) 49.00 g; (*c*) 16.99 g. **11-4.** (*a*) 126.1 g; (*b*) 12.61 g; (*c*) 0.2804 g; (*d*) 0.008589 g. **11-5.** 2.301 g. **11-6.** (*a*) 0.197 *N*; (*b*) 2.14 *N*; (*c*) 0.3000 *N*. **11-7.** (*a*) 3.524 *N*; (*b*) 2.6+3. **11-14.** 0.267 *N*. **11-15.** 1.699 *N*. **11-16.** 0.935 *N*. **11-17.** 0.3994 *N*. **11-20.** 2,057 ml. **11-21.** 667 ml de 6 *N* y 333 ml de 3 *N*. **11-22.** 1,048 ml. **11-23.** 158 ml. **11-24.** (*a*) 3,040 ml; (*b*) 5.26 g; (*c*) 0.04167 mole, 0.0833. **11-25.** (*a*) 0.719 *N*; (*b*) 20.1 ml. **11-26.** 292 ml. **11-33.** 13.25 ml. **11-34.** (*a*) 1.622 ml; (*b*) 1.622; (*c*) 3.244 ml. **11-35.** 0.1414 *N*. **11-36.** (*a*) ácido; (*b*) 6.87 ml de álcali. **11-37.** (*a*) 53.34; (*b*) 1.905 *N*. **11-42.** (*a*) 0.6617; (*b*) 0.6617; (*c*) 0.6617 *N*. **11-43.** 0.4000 *N*. **11-44.** (*a*) 53.45 ml; (*b*) 84.61 ml. **11-45.** 0.08125 milimol. **11-46.** 0.2367 *N*. **11-47.** (*a*) 0.1045 *N*; (*b*) 0.1045 *N*. **11-48.** 0.4605 *N* HCl, 0.4704 *N* NaOH. **11-49.** 0.2282 *N*. **11-50.** (*a*) 0.4983 *N*; (*b*) 40.10 ml; (*c*) 51.61 ml. **11-51.** 0.03329 *N*. **11-52.** 0.6669 *N* $H_2SO_4$, 0.6513 *N* NaOH. **11-53.** 1.00 ml de NaOH. **11-54.** 95.02% CaO, 2.19% $CO_2$. **11-64.** 34.66%. **11-65.** 95.50%. **11-66.** 23.55%. **11-67.** (*a*) 0.05300 g; (*b*) 0.04710 g; (*c*) 0.05004 g, 0.02200 g, 0.05550 g; (*d*) 0.08473 g. **11-68.** 34.59%. **11-69.** 76.94%. **11-70.** (*a*) $2NaHg_2 + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + 4Hg + H_2$; (*b*) 2.00%. **11-71.** 18.14 ml. **11-72.** 53.21%. **11-73.** 3.30%. **11-74.** $(2AB - 3CD)(0.08501)$ g. **11-83.** 0.3173 *N*. **11-84.** 41.25 ml. **11-85.** 0.1605 *N*. **11-86.** (*a*) 3.59 *N*; (*b*) 0.647 *N*. **11-87.** (*a*) 1.550 g; (*b*) 0.5167 g; (*c*) 4.650 g; (*d*) 0.5167 g; (*e*) 1.033 g. **11-91.** 71.26%, 5.40%. **11-92.** 0.719 g. **11-93.** (*a*) 0.180 g; (*b*) 0.647 g; (*c*) 0.218 g. **11-94.** 0.217 g LiOH, 0.057 g KOH, 0.226 g $Ba(OH)_2$. **11-95.** 33.82%; 0.5678 g. **11-96.** 37.8%. **11-97.** 87.1%. **11-98.** 0.850. **11-99.** 22.4% $SO_3$, 75.6% $H_2SO_4$. **11-106.** (*a*) 6.62; (*b*) amarillo; (*c*) amarillo. **11-107.** (*a*) $7.08 \times 10^{-6}$; (*b*) rojo de metilo. **11-108.** $pH = 14 + \log K_b$. **11-109.** $2.7 \times 10^{-11}$. **11-110.** (*a*) 2.50; (*b*) 3.10; (*c*) 8.16. **11-111.** (*a*) 10.57; (*b*) 5.62; (*c*) rojo de metilo. **11-112.** 0.032%. **11-113.** 4.5%. **11-114.** (*a*) 11.07, $1.2 \times 10^{-3}$, 1.2%; (*b*) 6.51. **11-115.** $1.6 \times 10^{-5}$. **11-116.** (*a*) 5.05%; (*b*) 8.82; (*c*) sí. **11-117.** $1.6 \times 10^{-5}$. **11-118.** 8.50. **11-119.** (*a*) 10.82, 9.24, 5.44; (*b*) rojo de metilo. **11-120.** (*a*) $2.22 \times 10^{-4}$; (*b*) 7.97; (*c*) rojo de cresol. **11-139.** 61.24% NaOH, 35.32% $Na_2CO_3$. **11-140.** 53.84% $Na_2CO_3$, 36.92% $NaHCO_3$. **11-141.** (1) 64.44% $Na_2CO_3$; (2) 80.80% $NaHCO_3$; (3) 40.51% $Na_2CO_3$, 37.59% $NaHCO_3$; (4) 39.96% NaOH. **11-142.** 23.28%. **11-143.** 75.0%. **11-144.** 4.20. **11-145.** $\%\ KOH = \frac{5.611(b - d)c}{a}$; $\%\ K_2CO_3 = \frac{13.82cd}{a}$. **11-146.** $\%\ Na_2CO_3 = \frac{10.60bc}{a}$; $\%\ NaHCO_3 = \frac{8.401(d - b)c}{a}$. **11-147.** (*a*) 0.9877 *N*; (*b*) 0.9689 *N*. **11-153.** 13.8% $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$, 83.6% $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$. **11-154.** 0.135 g HCl, 0.481 g $H_3PO_4$. **11-155.** (*a*) $B > A$, pero $B < 2A$; (*b*) $B > 2A$; (*c*) $B = 2A$.

**12-1.** (*a*) 1; (*b*) $\frac{1}{4}$; (*c*) $\frac{1}{4}$; (*d*) $\frac{1}{2}$; (*e*) 1; (*f*) $\frac{1}{6}$. **12-2.** (*a*) 0.1000 *N*; (*b*) 0.2998 *N*; (*c*) 0.3336 ml. **12-3.** 100 ml. **12-4.** 0.04734 *N*. **12-5.** 1.608.

**12-6.** 350 ml. **12-7.** 25.00 ml. **12-8.** 0.1266 *N*. **12-9.** 1:0.6458. **12-10.** 0.5723 *N*, 0.7094 *N*. **12-11.** (*a*) 342.8 g; (*b*) 0.01760 g; (*c*) 20.00 ml. **12-19.** (*a*) 0.1100 *N*; (*b*) 0.04314 g; (*c*) 0.005440 g; (*d*) 0.007847 g; (*e*) 0.001871 g; (*f*) 0.02366 g. **12-20.** (*a*) 0.01597 g; (*b*) 0.04000 milimol. **12-21.** 4.214 g. **12-22.** 0.3000 *N*. **12-23.** A/B = 1.574. **12-24.** (*a*) 24.00; (*b*) 0.1699 *N*. **12-25.** 19.11 g. **12-26.** 1.714 g. **12-27.** 1.437 g. **12-28.** (*a*) 0.02200 *M*; (*b*) 0.02200 *N*; (*c*) 0.1100 *N*; (*d*) 0.01793 g. **12-29.** (*a*) 0.2400 *N*; (*b*) 0.4000 milimol. **12-30.** 84.33%. **12-31.** (*a*) 34.67%; (*b*) 20.00 ml. **12-32.** 0.0800 *N*, 31.34 mg. **12-33.** 27.73%. **12-34.** 0.1000 *N*. **12-35.** (*a*) 0.2300 *N*; (*b*) 62.07 ml. **12-36.** (*a*) 0.00758 g; (*b*) 0.00594 g. **12-37.** 0.00071 g. **12-38.** (*a*) 0.02234 g; (*b*) 0.2000 milimoles. (*c*) 0.01122 g; (*d*) 0.006593 g. **12-39.** (*a*) 0.002004 g; (*b*) 0.002804 g; (*c*) 0.005004 g. **12-40.** (*a*) 55.96%; (*b*) 71.99%; (*c*) 80.01%. **12-41.** (*a*) 99.44%; (*b*) 70.78 ml. **12-42.** 0.6429 g. **12-43.** +0.85 volt. **12-44.** (*a*) 5.60 ml; (*b*) 0.238 milimol. **12-45.** (*a*) 0.5880 *N*; (*b*) 0.2940 milimol **12-46.** (*a*) 0.2000 *N*; (*b*) 0.4647 g. **12-47.** 2.745 g. **12-48.** (*a*) 1.39 g; (*b*) 2.50 milimoles. **12-49.** (*a*) 4.467 g; (*b*) 0.2004 mg atom; (*c*) 0.00007514 mole, 0.1503 meq. **12-50.** (*a*) 30.8 ml; (*b*) 4.37 ml; (*c*) 0.600%. **12-51.** 4.124 g. **12-52.** (*a*) 0.09293 *N*; (*b*) 29.40 g; (*c*) 61.91%. **12-53.** 83.67%. **12-54.** 92.5%. **12-55.** 92.37%. **12-56.** 0.4167*A* ml. **12-85.** (*a*) 0.003978 g; (*b*) 0.005095 g; (*c*) 0.01963 g; (*d*) 0.004651 g. **12-86.** (*a*) 0.002542 g; (*b*) 0.009839 *N*. **12-87.** 0.2494 g. **12-88.** 0.009384 g. **12-89.** (*a*) 0.06161 *N*, 0.06161 *M*; (*b*) 0.002003 g. **12-90.** 0.02491 g. **12-91.** (*a*) 0.1752 *N*, 0.02223 g; (*b*) 0.1769 *N*. **12-92.** 0.0577%, **12-93.** 0.3154 g. **12-94.** (*a*) 0.2831 g; (*b*) 50.00 milimoles. **12-95.** 25.67%. **12-96.** (*a*) 0.36%, 0.09964 *N*; (*b*) 3.6 ml. **12-97.** 96.39%. **12-98.** (*a*) 5.51 ml; (*b*) 0.0300 *N*; (*c*) 33.6 g. **12-99.** 0.0125 g. **12-100.** 68.28%. **12-101.** 0.030%. **12-102.** 0.2498 g. **12-103.** 11.0% Cr, 20.5% Mn. **12-104.** 26.15 ml. **12-105.** 11*A*. **12-106.** (*a*) 4.00%; (*b*) 70.0%. **12-107.** 37.68%. **12-108.** (*a*) 95.03%; (*b*) 2.498 ganancia de meq. **12-109.** 38.24%. **12-126.** 0.0126 g, 0.0266 g. **12-127.** 0.51 g. **12-128.** 0.003040. **12-129.** 0.5571 g.

**12-130.** 2:3. **12-131.** $\frac{(4C - A)}{2A}$. **12-132.** 0.05094 g.

**13-1.** 15.14 ml. **13-2.** (*a*) 48.00 ml; (*b*) 0.04167 *M*. **13-3.** 24.92 ml **13-4.** (*a*) 0.07473 *N*; (*b*) 0.03737 *N*; (*c*) 55.43 ml **13-5.** (*a*) 32.91 ml; (*b*) 0.2667 *N*. **13-6.** 0.08343 *N*. **13-7.** 11.3 ml. **13-8.** (*a*) 60.07 ml; (*b*) 19.93 ml. **13-9.** 49.95%, 3.75%. **13-10.** 0.1482 g. **13-11.** 44.61%. **13-12.** 0.03008 *N*. **13-13.** 6.34%. **13-14.** (*a*) 99.13% KCN; (*b*)1.20% KCl. **13-15.** 96.35%.

**14-1.** 50.00 ml. **14-2.** 4.00 milimoles KCN, 1.00 milimol KCl. **14-3.** (*a*) 30.71 ml; (*b*) 19.62 ml. **14-4.** 21.53% KCN, 10.22% KCNS. **14-5.** (*a*) 0.002452 g; (*b*) 0.009807 g. **14-6.** 0.85 g KCl, 1.83 g KCN,

6.73 g KCNS. **14-7.** $A = 2.50$, $B = 9.17$, $C = 5.83$. **14-8.** 11.67 ml. **14-9.** 26.3%. **14-10.** 271 p.p.m. **14-11.** 407.6 p.p.m. **14-12.** 20.38 ml. **14-13.** $1.412 \times 10^{-2}$ *M*. **14-14.** 5.36%. **14-15.** 4.66%. **14-16.** $2.694 \times 10^{-2}$ *M*.

**15-1.** 0.953 g. **15-2.** 18.6 min. **15-3.** (*a*) 327.5 coul; (*b*) 0.2684 amp; (*c*) 0.090926 g. **15-4.** (*a*) 1,174 joules; (*b*) 770 joules. **15-5.** (*a*) 170 joules; (*b*) 5,100 coul; (*c*) 7.75%. **15-6.** (*a*) 965 coul; (*b*) 9,650 coul; (*c*) 258 coul. **15-7.** 57.4 min. **15-8.** (*a*) 0.02694 *M*; (*b*) 0.05388 *N*. **15-9.** 0.040 equivalente g de pérdida. **15-10.** (*a*) 94.5 ml; (*b*) 0.034 *N*. **15-11.** (*a*) 0.0009652 mole; (*b*) 0.00835 mole; (*c*) 0.00835 mole; (*d*) 108.9 ml. **15-12.** $2 \times 10^{-45}$ *M*. **15-13.** 0.250 volt. **15-14.** (*a*) 0.373 volt; (*b*) 0.009 volt. **15-15.** (*a*) 1.97 volts; (*b*) 2.00 volts; (*c*) 2.03 volts; (*d*) 2.06 volts; (*e*) $H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e$. **15-16.** (*a*) 1.28 volts; (*b*) 2.27 volts. **15-17.** (*a*) Ag; (*b*) 0.985 volt. **15-18.** (*a*) sí. (*b*) −0.919 volt; (*c*) 20.0 min. **15-19.** $1.1 \times 10^{-5}$ *M*.

**16-1.** (*a*) 9.14; (*b*) $1.38 \times 10^{-5}$ *M*. **16-2.** (*a*) 11.56; (*b*) 0.429 volt. **16-3.** (*a*) 0.237 volt; (*b*) 0.041 volt. **16-4.** (*a*) $1.83 \times 10^{-4}$; (*b*) 0.280 volt. **16-5.** $1.07 \times 10^{-7}$ *M*. **16-6.** $E = 1.112 + 0.0591K_b$. **16-7.** 0.59 volt. **16-8.** 0.188 volt. **16-9.** (*a*) 15.49 ml; (*b*) 15.65 ml; (*c*) 8.29; (*d*) 576 mv; (*e*) $1.2 \times 10^{-5}$; (*f*) 0.657 *N*; (*g*) 0.0631%. **16-10.** (*a*) 41.1% de $Na_2CO_3$, 29.4% de $NaHCO_3$, 29.5% de inerte; (*e*) 0.515 volt. **16-11.** (*a*) 12.3; (*b*) 8.29; (*c*) 3.39, $4.1 \times 10^{-4}$; (*d*) $4.0 \times 10^{-3}$ *M*, 0.039 *M*; (*e*) 0.598 g. **16-12.** 49. **16-13.** (*a*) 1.35 volts; (*b*) 0.522 volt; (*c*) $5 \times 10^{-18}$ *M*; (*d*) $3 \times 10^{-16}$ *M*. **16-14.** 72%. **16-15.** 0.352 volt. **16-16.** −1.07 volts. **16-17.** −0.98 volt. **16-18.** (*a*) 1.14 volts; (*b*) 0.504 volt. **16-19.** (*a*) 0.238 volt; (*b*) 1.36 volts; (*c*) 0.151 volt; (*d*) 0.302 volt. **16-20.** (*a*) +0.414 volt; (*b*) +0.146 volt; (*c*) −0.036 volt. **16-21.** (*a*) 0.018 volt; (*b*) 0.045 volt; (*c*) 0.218 volt; (*d*) 0.388 volt. **16-22.** 19.8%. **16-23.** 45% A, 42% B. **16-24.** 93%. **16-25.** 8.9 p.p.m.

**17-1.** 396 $ohms^{-1}$. **17-2.** 141.7 $ohms^{-1}$. **17-3.** (*a*) 139.9; (*b*) 115.0; (*c*) 233.5; (*a*) 139.9; (*b*) 126.4; (*c*) 256.3 (todo en $ohms^{-1}$). **17-4.** 0.127 g. **17-5.** 0.820 g. **17-6.** (*a*) 0.057 g HCl; (*b*) 0.035 g $HC_2H_3O_2$. **17-7.** (*a*) 6.75 meq. **17-8.** 0.214 g. **17-9.** $3.03 \times 10^{-4}$ g/50 ml. **17-10.** (*a*) 342.

**18-1.** 11.3 mg. **18-2.** 2:1. **18-3.** 9.75 μa. **18-4.** 1.53. **18-5.** (*b*) 97.5%. **18-6.** (*b*) $3.6 \times 10^{-4}$ *M*. **18-7.** $D = 6.50 \times 10^{-5}$ cm/s. **18-8.** 0.810 *M*. **18-9.** (*a*) 16; (*b*) $5.29 \times 10^{-5}$ *M*. **18-10.** $4.02 \times 10^{-2}$ *M*. **18-11.** $1.59 \times 10^{-3}$ *M*. **18-12.** $1.30 \times 10^{-2}$ *M*. **18-13.** 1.12%. **18-14.** $7.29 \times 10^{-4}$ *M*.

**19-1.** (*a*) 0.00124 *N*; (*b*) 0.35 ml. **19-2.** $5.08 \times 10^{-10}$ g.
**19-3.** (*a*) 4.23 min. **19-4.** (*a*) $4.94 \times 10^{-5}$%. **19-5.** $9.60 \times 10^{-2}$%.
**19-6.** 2.48%.

**20-1.** (*a*) 6.67%; (*b*) 0.477. **20-2.** 0.08 p.p.m. **20-3.** (*a*) 0.335%.
**20-4.** 0.806. **20-5.** 51.3%. **20-6.** 65.4 mg/l. **20-7.** 68.5%.
**20-8.** 53.3%. **20-9.** A:B = 1.00:0.83. **20-10.** (*a*) 30.0; (*b*) 0.602.
**20-11.** 0.800. **20-12.** $5.73 \times 10^3$. **20-13.** [P] = $8.21 \times 10^{-5}$;
[R] = $1.75 \times 10^{-4}$. **20-14.** $8.54 \times 10^{-2}$%. **20-15.** (*a*) $8.04 \times 10^{-4}$ *M*;
(*b*) $9.56 \times 10^{-2}$ mg/ml. **20-16.** 0.703. **20-17.** (*a*) sí. (*b*) $1.1 \times 10^{-4}$ *M*.
**20-18.** $1.92 \times 10^{-2}$%. **20-19.** (*b*) $1.56 \times 10^{-3}$. **20-20.** 0.182 g/l.
**20-21.** $4.02 \times 10^{-5}$ *M*. **20-22.** $6.65 \times 10^{-5}$ *M*. **20-23.** 343.
**20-24.** 159. **20-25.** 4.3. **20-26.** p$Ka$ = 2.85; $Ka = 1.41 \times 10^{-3}$.
**20-27.** 4.11, 4.11. **20-28.** 7.5. **20-29.** (*a*) 2:1. **20-30.** 2:1.
**20-31.** 4:1. **20-32.** 2:1. **20-33.** 13.1%; 18.4%. **20-34.** 1.72%.
**20-35.** 0.248 mg/ml. **20-36.** $7.54 \times 10^{-2}$%. **20-37.** 2.9%.
**20-38.** 15.5%. **20-39.** 1.1. **20-40.** (*a*) 0.94%. **20-41.** 6.5 p.p.m.
**20-42.** sí. **20-43.** (*a*) 1,250 p.p.m.; (*b*) 0.125%. **20-44.** 0.460 p.p.m.
**20-45.** (*a*) 4.3 p.p.m.; (*b*) 0.065%.

**21-1.** 2.7 p.p.m. **21-2.** 2.8 p.p.m. **21-3.** 4.95 p.p.m.
**21-4.** 30.4 p.p.m. **21-5.** 9.1 p.p.m. **21-6.** $8.74 \times 10^{-3}$%.
**21-7.** B = 4113.3 Å, A = 4140.0 Å. **21-8.** Mn, W, y Zn.
**21-9.** (*a*) 2624 Å; (*b*) no. **21-10.** 3582.6 Å. **21-11.** 2.25 p.p.m.
**21-12.** 5.05 p.p.m. **21-13.** 0.16% Cd. **21-14.** 0.121% Mn.
**21-15.** $6.40 \times 10^{-2}$% Fe. **21-16.** 0.24% X. **21-17.** 0.49% Si.
**21-18.** 0 a 25 p.p.m.; sí. **21-19.** 3.1 p.p.m. **21-20.** (*a*) 16.0
mg/100 ml; (*b*) 32 mg/100 ml. **21-21.** $2.33 \times 10^{-3}$% Se.
**21-22.** 0.23 p.p.m. **21-23.** (*a*) relación 1:1; (*b*) $0.34 \times 10^{-5}$ *M* en el metal.
**21-24.** (*a*) Niños 2, 5; (*b*) 1.02 mg/ml. **21-25.** $1.72 \times 10^{-3}$%.

**22-1.** 3.96. **22-2.** 0.93%. **22-4.** 0.23%. **22-5.** 0.07 pulg.
**22-6.** 0.25%. **22-7.** 0.21%.

**23-1.** 6.9% 1-butanol, 5.9% 3-butanol, 2.1% 2-butanol. **23-2.** 6.14% H.
**23-3.** 9.25% I, 13.0% II. **23-4.** 24.6% F. **23-5.** 0.41%.
**23-6.** (*a*) 9; (*b*) 1.83. **23-7.** 8.2% cis, 3.5% trans.

**24-1.** 39.947. **24-2.** (*a*) y (*b*) A = 15.7, B = 24.2, C = 6.5, D = 53.6
(porcentajes molares); (*c*) sí. **24-3.** A = 7.5, B = 20.8, C = 48.4, D = 23.3
(porcentajes molares). **24-5.** (*a*) valores $m/e$: A = 108, B = 127, C = 168, D = 145.
(*b*) valores de porcentajes molares: A = 3.6, B = 5.2, C = 89.3, D = 1.9.
**24-6.** (*a*) valores de porcentajes molares: A = 2.4, B = 4.7, C = 91.0, D = 1.9.
**24-7.** 1.5 mol %. **24-8.** (*a*) 2.98%; (*b*) 3.02%.

**25-1.** 1.3775. **25-2.** 46.9% de tolueno, 53.1% de aminotolueno.
**25-3.** 4.18%. **25-4.** 31.1% de heptanoico, 68.9% de pentanoico.
**25-5.** (*a*) 29.2 g/100 ml; (*b*) g/100 ml. **25-6.** 26.8 g/100 ml.
**25-7.** −85.0°; 27.0 g/100 ml. **25-8.** (*a*) lineal. (*b*) A = 5.27, B = 0.85.
**25-9.** (*a*) parábola; (*b*) A = 37, B = 0.00482, C = 0.00013. **25-10.** 90.7%.
**25-11.** 0.188 g/litros.

**26-1.** 92. **26-2.** 8,108 ± 93 cpm. **26-3.** (*a*) ±89 cpm, ±178 cpm, ±267 cpm; (*b*) 1.13%, 2.25%, 3.38%. **26-4.** (*a*) 11,600 ± 110 cpm; (*b*) 75 cpm. **26-5.** 1.25%. **26-6.** (*a*) no. **26-7.** sí
**26-8.** (*a*) $N = 90{,}000$; (*b*) $t = 25$ s. **26-9.** 17.2%. **26-10.** 68%.
**26-11.** (*a*) $2.14 \times 10^5$; (*b*) $7.42 \times 10^5$; (*c*) $8.71 \times 10^2$. **26-12.** (*a*) $5.65 \times 10^{-11}$ g; (*b*) $4.60 \times 10^{-9}$ g; (*c*) $1.50 \times 10^{-8}$ g. **26-13.** $1.19 \times 10^{-8}$%.
**26-14.** (*a*) 1,110 cpm; (*b*) 560 cpm; (*c*) 11 cpm. **26-15.** $2.21 \times 10^8$ dps.
**26-16.** $8.48 \times 10^{-4}$. **26-17.** $2.56 \times 10^{-2}$%. **26-18.** 0.561%.
**26-19.** $8.5 \times 10^{-3}$ *M*. **26-20.** 3.09. **26-21.** (*a*) 0.803 g; (*b*) $3.82 \times 10^{-3}$ *M*. **26-22.** 562 μg. **26-23.** $1.78 \times 10^{-3}$ *M*. **26-24.** $6.88 \times 10^{-15}$%. **26-25.** Compuesto 1—10½ min; compuesto 2—58 min.
**26-26.** 0.70%. **26-27.** (*a*) $6.65 \times 10^6$ c/hr/g; (*b*) $3.04 \times 10^6$ c/hr/g.
**26-28.** Compuesto 1—1.22; compuesto 2—0.569. **26-29.** $1.95 \times 10^{-8}$ g.

**27-1.** 91.56%. **27-2.** 0.023 *M*. **27-3.** $2.42 \times 10^{-2}$ *M*.
**27-4.** 98.7%. **27-5.** (*a*) 35.2%, 34.3%. **27-6.** 1.23%.
**27-7.** 0.478 milimoles/g.

**28-1.** (*a*) 0.159 s; (*b*) 1.16 s; (*c*) 7.68s **28-2.** $1.15 \times 10^{-2}$ $s^{-1}$.
**28-3.** 500. **28-4.** 3.6 p.p.m. **28-5.** 30.5 p.p.m. **28-6.** (*a*) 20.8 p.p.m.; (*b*) $2.08 \times 10^{-3}$%. **28-7.** (*b*) 27.2%. **28-8.** 0.35%.
**28-9.** (*a*) 0.206 s; (*b*) 0.700%; (*d*) no. **28-10.** (*a*) 61%; (*b*) $4.65 \times 10^{-3}$ $min^{-1}$; (*c*) 990 min; (*d*) $1.85 \times 10^{-1}$ $min^{-1}$.

**29-1.** 6. **29-3.** (*a*) 1,830 ml; (*b*) 4. **29-5.** 7. **29-6.** (*a*) 173; (*b*) 173. **29-7.** (*a*) 90.9% A, 9.09% B; (*b*) 99.2% A, 17.4% B; (*c*) no; (*d*) 82.7% A, 0.8% B; (*e*) sí. **29-8.** (*a*) 19:1; (*b*) 90.5%. **29-9.** 44.5.
**29-10.** (*a*) 2.08; (*b*) 67.5%; (*c*) sí. **29-11.** 39.2. **29.12.** (*a*) 66.7 ml; (*b*) 22.0 ml; (*c*) 1.2; (*d*) 2.5. **29-13.** 3.90%.

**30-1.** (*a*) 19.7%; (*b*) 17.4%; (*c*) 57.4%; (*d*) 5.5%. **30-2.** A = 10.1%, B = 17.9%, C = 17.9%, D = 2.0%, E = 10.8%, F = 17.9%, G = 5.5%, H = 17.9%.
**30-3.** (*a*) A = 7.9%, B = 58.0%, C = 34.1%. **30-5.** (*a*) 82.4% de etanol; (*b*) 76.7% de etanol. **30-6.** 4.88 mg/ml. **30-7.** 2,3-xilenol 3,5-xilenol = 9.00%; 3,4-xilenol = 4.17%. **30-8.** (*a*) 0.055% de benzoico, 0.076% de fenilacético; (*b*) 9.25 $cm^2$ benzoico, 36.1 $cm^2$ fenilacético.
**30-10.** 0.416% Al, 0.252% Ga, 0.950% pulg. **30-11.** $1.17 \times 10^{-2}$ p.p.m.
**30-12.** 0.074%. **30-13.** 0.292 g pulg 25 ml. **30-14.** (*a*) A = 625, B = 610, C = 635; (*b*) 623; (*c*) 1.16 pulg.

**31-1.** (*a*) 440 ml; (*b*) 431 ml. **31-2.** 26°C. **31-3.** (*a*) 230 ml; (*b*) 264 ml. **31-4.** (*a*) 0.285 mole, 9:12 g; (*b*) 729 mm; (*c*) 741 mm; (*d*) 92°C. **31-5.** (*a*) $3.3 \times 10^{12}$ moléculas; (*b*) $5.5 \times 10^{-12}$ mol; (*c*) $1.6 \times 10^{-10}$ g. **31-6.** (*a*) 23.1 g; (*b*) 1.78 g. **31-7.** 1.00 g. **31-8.** 0.188 g. **31-9.** (*a*) 0.18 ml; (*b*) 970 ml. **31-10.** (*a*) 52.4 pies cúbicos. (*b*) 49.5 pies cúbicos; **31-11.** 8.5% $CO_2$, 10.1% $O_2$, 0.3% CO, 81.1% $N_2$. **31-12.** (*a*) 80.7 ml; (*b*) 77.1 ml; (*c*) 76.5 ml. **31-13.** (*a*) 21.0% $H_2$, 79.0% $N_2$; (*b*) 71.9 ml. **31-14.** 66.7% $H_2$, 33.3% $N_2$. **31-15.** 25.0%. **31-16.** 38.1% $H_2$, 45.7% CO, 16.2% $CH_4$. **31-17.** 36.5%. **31-18.** 33.3% CO, 33.3% $C_2H_6$, 33.3% $N_2$. **31-19.** (*a*) 39.0% $H_2$, 49.3% $N_2$, 11.7% CO; (*b*) 164.6 ml. **31-20.** 35.7% $C_2H_6$, 28.6% $H_2$, 21.4% CO, 14.3% $N_2$. **31-21.** 2.2% de $CO_2$, 4.2% de compuestos no saturados, 0.5% de $O_2$, 8.5% de CO, 42.8% de $CH_4$, 38.6% de $H_2$, 3.3% de $N_2$. **31-22.** 26.7% de CO, 49.3% de $CH_4$, 24.0% de $C_2H_2$. **31-23.** 59.5% de $H_2$, 21.0% de $CH_4$, 3.0% de $C_2H_6$, 1.5% iluminantes, 5.5% de CO, 3.3% de $CO_2$, 6.0% de $N_2$, 0.2% de $O_2$.

**32-1.** (*a*) 19.0%; (*b*) 0.100 *N*. **32-3.** 0.875 milimol. **32-5.** (*a*) 90.0%. **32-7.** 63.2 ml. **32-8.** 2.02 g. **32-9.** 0.0294 g. **32-10.** 93.0. **32-12.** 0.250 g. **32-14.** (*a*) 90; (*b*) 10. **32-15.** 0.184 g. **32-17.** 8.00%. **32-18.** 0.444 milimol.

**A-1.** (*a*) 0.500 meq., 0.000500 g ion, 0.0177 g; (*b*) 0.107 ml; (*c*) 5.59 *N*; (*d*) $\sqrt{A}$. **A-2.** (*a*) 0.20 ml; (*b*) 5.00 ml; (*c*) 0.30 ml; (*d*) $4A^3$. **A-7.** (*a*) 0.522; $3.33 \times 10^{-14}$; (*b*) 1.50. **A-8.** 15.1 ml. **A-9.** (*a*) $1.00 \times 10^{-20}$; (*b*) $2.75 \times 10^{-24}$. **A-10.** (*a*) 0.0212 ml; (*b*) 4.56 *N*, 16.0%; (*c*) 0.0000966 peso fórmula (*d*) 0.00193 *N*, 0.000966 *M*; (*e*) 0.483 ml. **A-11.** 8.3. **A-16.** (*a*) $9.8 \times 10^{-22}$ g; (*b*) 27 g, $1.15 \times 10^{-18}$ g; (*c*) 8.24, anaranjado. **A-17.** (*a*) 0.0333 *M*; (*b*) 0.10 meq; (*c*) 0.0167 *N*; (*d*) 0.050 milimol. **A-22.** (*a*) $1.0 \times 10^{-3}$ *M*; (*b*) $4.1 \times 10^{-8}$ g; (*c*) 0.042 *M*. **A-23.** (*a*) 10.0 ml; (*b*) 0.15 *N*, 0.15 *N*. **A-26.** (*a*) 0.055 *M*; (*b*) 10.7%. **A-29.** 14.0%. **A-30.** (*a*) 32.20%; (*b*) 1.11. **A-32.** (*a*) 0.2926 g, 1.00 ml; (*b*) 0.5163 g; (*c*) 0.711 mg. **A-33.** (*a*) 52.3 min; (*b*) 92.3%. **A-35.** 14.8:1.00. **A-36.** 0.0102%. **A-37.** 0.898 mg. **A-39.** 0.03134 g. **A-40.** (*a*) 5.00 ml, 1.25 ml; (*b*) 0.120 *N*. **A-41.** 56.5%. **A-45.** 0.008093 g. **A-46.** (*c*)47.27%. **A-47.** (*a*) 0.1400 g; (*b*) 27.00 ml. **A-51.** (*a*) 43.29 ml. **A-54.** 46.10%. **A-55.** 0.01284 g. **A-56.** 30.05 ml. **A-57.** (*a*) 6.16% $Al_2O_3$, 16.14% FeO; (*b*) 1.24 ml. **A-58.** 89.94%. **A-59.** 0.5701 mg. **A-60.** 12.86% $Al_2O_3$, 0.78% Mn, 0.83% Fe. **A-61.** 0.0204 g. **A-62.** 23.63% FeO, 41.59% $Al_2O_3$, 16.77% $TiO_2$. **A-67.** (*a*) 98.7%; (*b*) 98.5%. **A-72.** 0.205%. **A-73.** (*a*) 0.6051 mg; (*b*) 42.0 ml. **A-74.** (*a*) 36.79% $PbO_2$; (*b*) 105.2% $Pb_3O_4$; (*c*) 97.23% $Pb_3O_4$, 2.77% $PbO_2$. **A-82.** (*a*) 18.2% Sb, 10.0% Sn; (*b*) 0.392 g. **A-83.** (*a*) 23.1%; (*b*) 282 s. **A-84.** 0.2023 g. **A-86.** (*a*) 0.507%; (*b*) 37.1 mg. **A-87.** (*a*) 97.22% Mo(III); (*b*) 2.78% Mo(VI). **A-90.** $151\frac{1}{2}$ lb. **A-91.** 0.966% Cr, 0.245% V. **A-95.** (*a*) 2.090 g $Cr_2(SO_4)_3$, 1.540 g $K_2Cr_2O_7$; (*b*) 0.1785 *N*. **A-96.** (*a*) 33.3 ml; (*b*) 50.0 ml; (*c*) 20.0 ml. **A-97.** 0.004393 g. **A-98.** (*a*) 0.355%; (*b*) 0.584%; (*c*) 3.42. **A-102.** (*a*) 0.0674%; (*b*) 0.886 g; (*c*) 2.05, 32.9, 41.3. **A-103.** $MO_8O_{13}$. **A-104.** (*a*) 0.03549 g; (*b*) 0.1785 g.

**A-105.** 12.9. **A-110.** (*a*) 0.401 ml; (*b*) 80.0 ml; (*c*) 120.0 ml. **A-111.** (*a*) 0.109%; (*b*) 5.70 ml. **A-112.** 15.7. **A-113.** 78.9%. **A-114.** 297 ml. **A-115.** 0.0211 p.p.t. **A-116.** (*a*) 0.0025 g; (*b*) 0.00197 g. **A-120.** 79.25% $SO_3 \cdot HCl$, 16.60% $H_2SO_4$, 4.15% $SO_3$. **A-122.** (*a*) 95.03%; (*b*) 2.498 miliequivalentes de ganancia. **A-123.** (*a*) 55.77% $H_2SO_4$, 42.15% $SO_3$, 2.08% $SO_2$; (*b*) 34.51 ml. **A-125.** 55.02% HF, 3.27% $H_2SiF_6$, 3.24% $H_2SO_4$, 0.28% $H_2SO_3$. **A-126.** (*a*) 11.5 ml; (*b*) 41.8 ml; (*c*) 5.97 ml; (*d*) 4.00 ml; (*e*) 0.111 g; (*f*) 52.2%. **A-127.** (*a*) 0.333 ml; (*b*) 9.70 ml; (*c*) 3.33 ml; (*d*) 0.236 g; (*e*) 140 ml; (*f*) 0.113 g; (*g*) 6.00 ml. **A-128.** (*a*) 44.85% de proteína, 7.24% de humedad, 32.22% de cenizas, 27.87% de fosfato de hueso, 9.00% de grasa, 1.17% de fibra cruda, 11.40% de ácido graso libre. **A-129.** (*a*) 153,000 gal; (*b*) 4.51 p.p.m.; (*c*) 1,214 veces. **A-130.** (*a*) 2.03%, 3.10%, 1.07%; (*b*) 0.96%; (*c*) 0.010%, 0.019%, 0.011%; (*d*) 0.5581 g, 1.063%.

# Apéndice

Tabla 6 Densidades del agua a temperaturas de 15 a 30° C

| *Temp* °C | *Densidad (unidad = peso en el vacío de 1 ml de agua a 4° C)* | *Peso de 1 ml de agua en un recipiente de vidrio, en el aire, contra pesas de latón, en g* |
|---|---|---|
| 15 | 0.99913 | 0.99793 |
| 16 | 0.99897 | 0.99780 |
| 17 | 0.99880 | 0.99766 |
| 18 | 0.99862 | 0.99751 |
| 19 | 0.99843 | 0.99735 |
| 20 | 0.99823 | 0.99718 |
| 21 | 0.99802 | 0.99700 |
| 22 | 0.99780 | 0.99680 |
| 23 | 0.99757 | 0.99660 |
| 24 | 0.99732 | 0.99638 |
| 25 | 0.99707 | 0.99615 |
| 26 | 0.99681 | 0.99593 |
| 27 | 0.99654 | 0.99569 |
| 28 | 0.99626 | 0.99544 |
| 29 | 0.99597 | 0.99518 |
| 30 | 0.99567 | 0.99491 |

Tabla 7 Presión de vapor del agua

| *Temp.* °C | *Presión* mm | *Temp.* °C | *Presión* mm |
|---|---|---|---|
| 0 | 4.6 | 21 | 18.5 |
| 1 | 4.9 | 22 | 19.7 |
| 2 | 5.3 | 23 | 20.9 |
| 3 | 5.7 | 24 | 22.2 |
| 4 | 6.1 | 25 | 23.6 |
| 5 | 6.5 | 26 | 25.0 |
| 6 | 7.0 | 27 | 26.5 |
| 7 | 7.5 | 28 | 28.1 |
| 8 | 8.0 | 29 | 29.8 |
| 9 | 8.6 | 30 | 31.6 |
| 10 | 9.2 | 31 | 33.4 |
| 11 | 9.8 | 32 | 35.4 |
| 12 | 10.5 | 33 | 37.4 |
| 13 | 11.2 | 34 | 39.6 |
| 14 | 11.9 | 35 | 41.9 |
| 15 | 12.7 | 40 | 55.0 |
| 16 | 13.5 | 50 | 92.2 |
| 17 | 14.4 | 60 | 149.2 |
| 18 | 15.4 | 70 | 233.8 |
| 19 | 16.4 | 80 | 355.5 |
| 20 | 17.4 | 90 | 526.0 |

Tabla 8 Gravedad específica de ácidos fuertes a $\frac{15°}{4°}$ en el vacío
(De acuerdo con G. Lunge)

| *Gravedad específica* $a \frac{15°}{4°}$ | *Porcentaje en peso* | | | *Gravedad específica* $a \frac{15°}{4°}$ | *Porcentaje en peso* | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *(vacío)* | HCl | $HNO_3$ | $H_2SO_4$ | *(vacío)* | $HNO_3$ | $H_2SO_4$ |
| 1.000 | 0.16 | 0.10 | 0.09 | 1.220 | 35.28 | 29.84 |
| 1.005 | 1.15 | 1.00 | 0.95 | 1.225 | 36.03 | 30.48 |
| 1.010 | 2.14 | 1.90 | 1.57 | 1.230 | 36.78 | 31.11 |
| 1.015 | 3.12 | 2.80 | 2.30 | 1.235 | 37.53 | 31.70 |
| 1.020 | 4.13 | 3.70 | 3.03 | 1.240 | 38.29 | 32.28 |
| 1.025 | 5.15 | 4.60 | 3.76 | 1.245 | 39.05 | 32.86 |
| 1.030 | 6.15 | 5.50 | 4.49 | 1.250 | 39.82 | 33.43 |
| 1.035 | 7.15 | 6.38 | 5.23 | 1.255 | 40.58 | 34.00 |
| 1.040 | 8.16 | 7.26 | 5.96 | 1.260 | 41.34 | 34.57 |
| 1.045 | 9.16 | 8.13 | 6.67 | 1.265 | 42.10 | 35.14 |
| 1.050 | 10.17 | 8.99 | 7.37 | 1.270 | 42.87 | 35.71 |
| 1.055 | 11.18 | 9.84 | 8.07 | 1.275 | 43.64 | 36.29 |
| 1.060 | 12.19 | 10.68 | 8.77 | 1.280 | 44.41 | 36.87 |
| 1.065 | 13.19 | 11.51 | 9.47 | 1.285 | 45.18 | 37.45 |
| 1.070 | 14.17 | 12.33 | 10.19 | 1.290 | 45.95 | 38.03 |
| 1.075 | 15.16 | 13.15 | 10.90 | 1.295 | 46.72 | 38.61 |
| 1.080 | 16.15 | 13.95 | 11.60 | 1.300 | 47.49 | 39.19 |
| 1.085 | 17.13 | 14.74 | 12.30 | 1.305 | 48.26 | 39.77 |
| 1.090 | 18.11 | 15.53 | 12.99 | 1.310 | 49.07 | 40.35 |
| 1.095 | 19.06 | 16.32 | 13.67 | 1.315 | 49.89 | 40.93 |
| 1.100 | 20.01 | 17.11 | 14.35 | 1.320 | 50.71 | 41.50 |
| 1.105 | 20.97 | 17.89 | 15.03 | 1.325 | 51.53 | 42.08 |
| 1.110 | 21.92 | 18.67 | 15.71 | 1.330 | 52.37 | 42.66 |
| 1.115 | 22.86 | 19.45 | 16.36 | 1.335 | 53.22 | 43.20 |
| 1.200 | 23.82 | 20.23 | 17.01 | 1.340 | 54.07 | 43.74 |
| 1.125 | 24.78 | 21.00 | 17.66 | 1.345 | 54.93 | 44.28 |
| 1.130 | 25.75 | 21.77 | 18.31 | 1.350 | 55.79 | 44.82 |
| 1.135 | 26.70 | 22.54 | 18.96 | 1.355 | 56.66 | 45.35 |
| 1.140 | 27.66 | 23.31 | 19.61 | 1.360 | 57.57 | 45.88 |
| 1.145 | 28.61 | 24.08 | 20.26 | 1.365 | 58.48 | 46.41 |
| 1.150 | 29.57 | 24.84 | 20.91 | 1.370 | 59.39 | 46.94 |
| 1.155 | 30.55 | 25.60 | 21.55 | 1.375 | 60.30 | 47.47 |
| 1.160 | 31.52 | 26.36 | 22.19 | 1.380 | 61.27 | 48.00 |
| 1.165 | 32.49 | 27.12 | 22.83 | 1.385 | 62.24 | 48.53 |
| 1.170 | 33.46 | 27.88 | 23.47 | 1.390 | 63.23 | 49.06 |
| 1.175 | 34.42 | 28.63 | 24.12 | 1.395 | 64.25 | 49.59 |
| 1.180 | 35.39 | 29.38 | 24.76 | 1.400 | 65.30 | 50.11 |
| 1.185 | 36.31 | 30.13 | 25.40 | 1.405 | 66.40 | 50.63 |
| 1.190 | 37.23 | 30.88 | 26.04 | 1.410 | 67.50 | 51.15 |
| 1.195 | 38.16 | 31.62 | 26.68 | 1.415 | 68.63 | 51.66 |
| 1.200 | 39.11 | 32.36 | 27.32 | 1.420 | 69.80 | 52.15 |
| 1.205 | .... | 33.09 | 27.95 | 1.425 | 70.98 | 52.63 |
| 1.210 | .... | 33.82 | 28.58 | 1.430 | 72.17 | 53.11 |

Tabla 8 Gravedad específica de ácidos fuertes a $\frac{15°}{4°}$ en el vacío *(continúa)*

| *Gravedad específica* a $\frac{15°}{4°}$ *(vacío)* | *Porcentaje en peso* $HNO_3$ | $H_2SO_4$ | *Gravedad específica* a $\frac{15°}{4°}$ *(vacío)* | *Porcentaje en peso* $H_2SO_4$ | *Gravedad específica* a $\frac{15°}{4°}$ *(vacío)* | *Porcentaje en peso* $H_2SO_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1.215 | .... | 34.55 | 29.21 | 1.435 | 73.39 | 53.59 |
| 1.440 | 74.68 | 54.07 | 1.595 | 68.26 | 1.750 | 81.56 |
| 1.445 | 75.98 | 54.55 | 1.600 | 68.70 | 1.755 | 82.00 |
| 1.450 | 77.28 | 55.03 | 1.605 | 69.13 | 1.760 | 82.44 |
| 1.455 | 78.60 | 55.50 | 1.610 | 69.56 | 1.765 | 83.01 |
| 1.460 | 79.98 | 55.97 | 1.615 | 70.00 | 1.770 | 83.51 |
| 1.465 | 81.42 | 56.43 | 1.620 | 70.42 | 1.775 | 84.02 |
| 1.470 | 82.90 | 56.90 | 1.625 | 70.85 | 1.780 | 84.50 |
| 1.475 | 84.45 | 57.37 | 1.630 | 71.27 | 1.785 | 85.10 |
| 1.480 | 86.05 | 57.83 | 1.635 | 71.70 | 1.790 | 85.70 |
| 1.485 | 87.70 | 58.28 | 1.640 | 72.12 | 1.795 | 86.30 |
| 1.490 | 89.90 | 58.74 | 1.645 | 72.55 | 1.800 | 86.92 |
| 1.495 | 91.60 | 59.22 | 1.650 | 72.96 | 1.805 | 87.60 |
| 1.500 | 94.09 | 59.70 | 1.655 | 73.40 | 1.810 | 88.30 |
| 1.505 | 96.39 | 60.18 | 1.660 | 73.81 | 1.815 | 89.16 |
| 1.510 | 98.10 | 60.65 | 1.665 | 74.24 | 1.820 | 90.05 |
| 1.515 | 99.07 | 61.12 | 1.670 | 74.66 | 1.825 | 91.00 |
| 1.520 | 99.67 | 61.59 | 1.675 | 75.08 | 1.830 | 92.10 |
| 1.525 | .... | 62.06 | 1.680 | 75.50 | 1.835 | 93.56 |
| 1.530 | .... | 62.53 | 1.685 | 75.94 | 1.840 | 95.60 |
| 1.535 | .... | 63.00 | 1.690 | 76.38 | 1.8405 | 95.95 |
| 1.540 | .... | 63.43 | 1.695 | 76.76 | 1.8410 | 96.38 |
| 1.545 | .... | 63.85 | 1.700 | 77.17 | 1.8415 | 97.35 |
| 1.550 | .... | 64.26 | 1.705 | 77.60 | 1.8410 | 98.20 |
| 1.555 | .... | 64.67 | 1.710 | 78.04 | 1.8405 | 98.52 |
| 1.560 | .... | 65.20 | 1.715 | 78.48 | 1.8400 | 98.72 |
| 1.565 | .... | 65.65 | 1.720 | 78.92 | 1.8395 | 98.77 |
| 1.570 | .... | 66.09 | 1.725 | 79.36 | 1.8390 | 99.12 |
| 1.575 | .... | 66.53 | 1.730 | 79.80 | 1.8385 | 99.31 |
| 1.580 | .... | 66.95 | 1.735 | 80.24 | | |
| 1.585 | .... | 67.40 | 1.740 | 80.68 | | |
| 1.590 | .... | 67.83 | 1.745 | 81.12 | | |

*Fuente:* Treadwell y Hall, *Química analítica*, vol. II, publicado por John Wiley & Sons, Inc. con autorización.

Tabla 9 Gravedad específica de las soluciones de hidróxido de sodio y de potasio a 15° C

| *Gravedad específica* | *Porcentaje* KOH | *Porcentaje* NaOH | *Gravedad específica* | *Porcentaje* KOH | *Porcentaje* NaOH |
|---|---|---|---|---|---|
| 1.007 | 0.9 | 0.61 | 1.252 | 27.0 | 22.64 |
| 1.014 | 1.7 | 1.20 | 1.263 | 28.2 | 23.67 |
| 1.022 | 2.6 | 2.00 | 1.274 | 28.9 | 24.81 |
| 1.029 | 3.5 | 2.71 | 1.285 | 29.8 | 25.80 |
| 1.037 | 4.5 | 3.35 | 1.297 | 30.7 | 26.83 |
| 1.045 | 5.6 | 4.00 | 1.308 | 31.8 | 27.80 |
| 1.052 | 6.4 | 4.64 | 1.320 | 32.7 | 28.83 |
| 1.060 | 7.4 | 5.29 | 1.332 | 33.7 | 29.93 |
| 1.067 | 8.2 | 5.87 | 1.345 | 34.9 | 31.22 |
| 1.075 | 9.2 | 6.55 | 1.357 | 35.9 | 32.47 |
| 1.083 | 10.1 | 7.31 | 1.370 | 36.9 | 33.69 |
| 1.091 | 10.9 | 8.00 | 1.383 | 37.8 | 34.96 |
| 1.100 | 12.0 | 8.68 | 1.397 | 38.9 | 36.25 |
| 1.108 | 12.9 | 9.42 | 1.410 | 39.9 | 37.47 |
| 1.116 | 13.8 | 10.06 | 1.424 | 40.9 | 38.80 |
| 1.125 | 14.8 | 10.97 | 1.438 | 42.1 | 39.99 |
| 1.134 | 15.7 | 11.84 | 1.453 | 43.4 | 41.41 |
| 1.142 | 16.5 | 12.64 | 1.468 | 44.6 | 42.83 |
| 1.152 | 17.6 | 13.55 | 1.483 | 45.8 | 44.38 |
| 1.162 | 18.6 | 14.37 | 1.498 | 47.1 | 46.15 |
| 1.171 | 19.5 | 15.13 | 1.514 | 48.3 | 47.60 |
| 1.180 | 20.5 | 15.91 | 1.530 | 49.4 | 49.02 |
| 1.190 | 21.4 | 16.77 | 1.546 | 50.6 | |
| 1.200 | 22.4 | 17.67 | 1.563 | 51.9 | |
| 1.210 | 23.3 | 18.58 | 1.580 | 53.2 | |
| 1.220 | 24.2 | 19.58 | 1.597 | 54.5 | |
| 1.231 | 25.1 | 20.59 | 1.615 | 55.9 | |
| 1.241 | 26.1 | 21.42 | 1.634 | 57.5 | |

*Fuente:* Treadwell y Hall, *Química analítica*, vol. II, publicado por John Wiley & Sons, Inc., con autorización.

**Tabla 10 Gravedad específica de soluciones de amoniaco a 15° C**
(De acuerdo con Lunge y Wiernik)

| *Gravedad específica* | *Porcentaje* $NH_3$ | *Gravedad específica* | *Porcentaje* $NH_3$ |
|---|---|---|---|
| 1.000 | 0.00 | 0.940 | 15.63 |
| 0.998 | 0.45 | 0.938 | 16.22 |
| 0.996 | 0.91 | 0.936 | 16.82 |
| 0.994 | 1.37 | 0.934 | 17.42 |
| 0.992 | 1.84 | 0.932 | 18.03 |
| 0.990 | 2.31 | 0.930 | 18.64 |
| 0.988 | 2.80 | 0.928 | 19.25 |
| 0.986 | 3.30 | 0.926 | 19.87 |
| 0.984 | 3.80 | 0.924 | 20.49 |
| 0.982 | 4.30 | 0.922 | 21.12 |
| 0.980 | 4.80 | 0.920 | 21.75 |
| 0.978 | 5.30 | 0.918 | 22.39 |
| 0.976 | 5.80 | 0.916 | 23.03 |
| 0.974 | 6.30 | 0.914 | 23.68 |
| 0.972 | 6.80 | 0.912 | 24.33 |
| 0.970 | 7.31 | 0.910 | 24.99 |
| 0.968 | 7.82 | 0.908 | 25.65 |
| 0.966 | 8.33 | 0.906 | 26.31 |
| 0.964 | 8.84 | 0.904 | 26.98 |
| 0.962 | 9.35 | 0.902 | 27.65 |
| 0.960 | 9.91 | 0.900 | 28.33 |
| 0.958 | 10.47 | 0.898 | 29.01 |
| 0.956 | 11.03 | 0.896 | 29.69 |
| 0.954 | 11.60 | 0.894 | 30.37 |
| 0.952 | 12.17 | 0.892 | 31.05 |
| 0.950 | 12.74 | 0.890 | 31.75 |
| 0.948 | 13.31 | 0.888 | 32.50 |
| 0.946 | 13.88 | 0.886 | 33.25 |
| 0.944 | 14.46 | 0.884 | 34.10 |
| 0.942 | 15.04 | 0.882 | 34.95 |

Fuente: Treadwell y Hall, *Química analítica*, vol. II, publicado por John Wiley & Sons, Inc., con autorización.

Tabla 11 Constantes de ionización a 25° C

| Ácidos | | | |
|---|---|---|---|
| | *Constante para el primer hidrógeno* | *Constante para el segundo hidrógeno* | *Constante para el tercer hidrógeno* |
| Ácido acético, $HC_2H_3O_2$ | $1.86 \times 10^{-5}$ | | |
| Ácido arsénico, $H_3AsO_4$ | $5 \times 10^{-3}$ | $4 \times 10^{-5}$ | $6 \times 10^{-10}$ |
| Ácido benzoico, $HC_7H_5O_2$ | $6.6 \times 10^{-5}$ | | |
| Ácido bórico, $H_3BO_3$ | $5.5 \times 10^{-10}$ | | |
| Ácido carbónico, $H_2CO_3$ | $3.3 \times 10^{-7}$ | $5 \times 10^{-11}$ | |
| Ácido cloroacético, $HC_2H_2O_2Cl$ | $1.6 \times 10^{-3}$ | | |
| Ácido cítrico, $H_3C_6H_5O_7$ | $8 \times 10^{-4}$ | | |
| Ácido fórmico, $HCHO_2$ | $2.1 \times 10^{-4}$ | | |
| Ácido cianhídrico, HCN | $7.2 \times 10^{-10}$ | | |
| Sulfuro de hidrógeno, $H_2S$ | $9.1 \times 10^{-8}$ | $1.2 \times 10^{-15}$ | |
| Ácido hipocloroso, HClO | $4.0 \times 10^{-8}$ | | |
| Ácido láctico, $HC_3H_5O_2$ | $1.6 \times 10^{-4}$ | | |
| Ácido nitroso, $HNO_2$ | $4.5 \times 10^{-4}$ | | |
| Ácido oxálico, $H_2C_2O_4$ | $3.8 \times 10^{-2}$ | $4.9 \times 10^{-5}$ | |
| Ácido fosfórico, $H_3PO_4$ | $1.1 \times 10^{-2}$ | $2.0 \times 10^{-7}$ | $3.6 \times 10^{-13}$ |
| Ácido fosforoso, $H_3PO_3$ | $5 \times 10^{-2}$ | $2 \times 10^{-5}$ | |
| Ácido selenoso, $H_2SeO_3$ | $3 \times 10^{-3}$ | $5 \times 10^{-8}$ | |
| Ácido sulfuroso, $H_2SO_3$ | $1.7 \times 10^{-2}$ | $5 \times 10^{-6}$ | |
| Ácido tartárico, $H_2C_4H_4O_6$ | $1.1 \times 10^{-3}$ | $6.9 \times 10^{-5}$ | |

| Bases | | Iones complejos, | |
|---|---|---|---|
| Hidróxido de amonio, $NH_4OH$ | $1.75 \times 10^{-5}$ | $Ag(NH_3)_2^+$ | $6.8 \times 10^{-8}$ |
| Anilina, $C_6H_5NH_2$ | $4 \times 10^{-10}$ | $Cd(NH_3)_4^{++}$ | $2.5 \times 10^{-7}$ |
| Dietilamina, $(C_2H_5)_2NH$ | $1.3 \times 10^{-3}$ | $Co(NH_3)_6^{3+}$ | $2 \times 10^{-34}$ |
| Dimetilamina, $(CH_3)_2NH$ | $7.4 \times 10^{-4}$ | $Cu(NH_3)_4^{++}$ | $4.6 \times 10^{-14}$ |
| Etilamina, $C_2H_5NH_2$ | $5.6 \times 10^{-4}$ | $Ni(NH_3)_4^{++}$ | $5 \times 10^{-8}$ |
| Metilamina, $CH_3NH_2$ | $4.4 \times 10^{-4}$ | $Zn(NH_3)_4^{++}$ | $3 \times 10^{-10}$ |
| Piridina, $C_5H_5N$ | $2.3 \times 10^{-9}$ | $Ag(CN)_2^-$ | $1.0 \times 10^{-21}$ |
| | | $Cd(CN)_4^=$ | $1.4 \times 10^{-17}$ |
| | | $Cu(CN)_3^=$ | $5.0 \times 10^{-28}$ |
| | | $Fe(CN)_6^{4-}$ | $1.0 \times 10^{-36}$ |
| | | $Hg(CN)_4^=$ | $4.0 \times 10^{-42}$ |
| | | $Ni(CN)_4^=$ | $1.0 \times 10^{-22}$ |
| | | $HgI_4^=$ | $5.0 \times 10^{-31}$ |
| | | $HgS_2^=$ | $2.0 \times 10^{-55}$ |
| | | $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ | $4.0 \times 10^{-14}$ |

**Tabla 12 Productos de solubilidad**
(Aproximadamente a 25° C)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Hidróxido de aluminio, $Al(OH)_3$ | $3.7 \times 10^{-15}$ | Carbonato de magnesio, $MgCO_3$ | $2.6 \times 10^{-5}$ |
| Carbonato de bario, $BaCO_3$ | $8.1 \times 10^{-9}$ | fluoruro de, $MgF_2$ | $6.4 \times 10^{-9}$ |
| cromato de, $BaCrO_4$ | $3.0 \times 10^{-10}$ | hidróxido de, $Mg(OH)_2$ | $3.4 \times 10^{-11}$ |
| fluoruro de, $BaF_2$ | $1.7 \times 10^{-6}$ | oxalato de, $MgC_2O_4$ | $8.6 \times 10^{-5}$ |
| yodato de, $Ba(IO_3)_2$ | $6.0 \times 10^{-10}$ | Hidróxido de manganeso, $Mn(OH)_2$ | $4.0 \times 10^{-14}$ |
| oxalato de $BaC_2O_4$ | $1.7 \times 10^{-7}$ | sulfuro de, MnS | $1.4 \times 10^{-15}$ |
| sulfato de $BaSO_4$ | $1.1 \times 10^{-10}$ | Cloruro mercuroso, $Hg_2Cl_2$ | $1.1 \times 10^{-18}$ |
| Sulfuro de bismuto, $Bi_2S_3$ | $1.6 \times 10^{-72}$ | bromuro de, $Hg_2Br_2$ | $1.4 \times 10^{-21}$ |
| Sulfuro de cadmio, CdS | $3.6 \times 10^{-29}$ | yoduro de, $Hg_2I_2$ | $1.2 \times 10^{-28}$ |
| Carbonato de calcio, $CaCO_3$ | $1.6 \times 10^{-8}$ | sulfuro de, HgS | $1.0 \times 10^{-50}$ |
| cromato de, $CaCrO_4$ | $2.3 \times 10^{-2}$ | Sulfuro de níquel, NiS | $1.4 \times 10^{-24}$ |
| fluoruro de, $CaF_2$ | $3.2 \times 10^{-11}$ | Bromato de plata, $AgBrO_3$ | $5.0 \times 10^{-5}$ |
| yodato de, $Ca(IO_3)_2$ | $6.4 \times 10^{-9}$ | bromuro de, AgBr | $5.0 \times 10^{-13}$ |
| oxalato de, $CaC_2O_4$ | $2.6 \times 10^{-9}$ | carbonato de, $Ag_2CO_3$ | $6.2 \times 10^{-12}$ |
| sulfato de, $CaSO_4$ | $6.4 \times 10^{-5}$ | cloruro de, AgCl | $1.0 \times 10^{-10}$ |
| Sulfuro de cobalto, CoS | $3.0 \times 10^{-26}$ | cromato de, $Ag_2CrO_4$ | $9.0 \times 10^{-12}$ |
| Sulfuro cúprico, CuS | $8.0 \times 10^{-45}$ | cianuro de, $Ag_2(CN)_2$ | $1.2 \times 10^{-12}$ |
| Cloruro cuproso, CuCl | $1.0 \times 10^{-6}$ | hidróxido de, AgOH | $1.5 \times 10^{-8}$ |
| bromuro de, CuBr | $4.1 \times 10^{-8}$ | yodato de, $AgIO_3$ | $2.0 \times 10^{-8}$ |
| yoduro de, CuI | $5.0 \times 10^{-12}$ | yoduro de, AgI | $1.0 \times 10^{-16}$ |
| sulfuro de $Cu_2S$ | $1.0 \times 10^{-46}$ | nitrito de, $AgNO_2$ | $7.0 \times 10^{-4}$ |
| tiocianato de, CuCNS | $1.6 \times 10^{-11}$ | oxalato de, $Ag_2C_2O_4$ | $1.3 \times 10^{-11}$ |
| Hidróxido férrico, $Fe(OH)_3$ | $1.1 \times 10^{-36}$ | fosfato de, $Ag_3PO_4$ | $1.8 \times 10^{-18}$ |
| Hidróxido ferroso, $Fe(OH)_2$ | $1.6 \times 10^{-14}$ | sulfato de, $Ag_2SO_4$ | $7.0 \times 10^{-5}$ |
| sulfuro de, FeS | $1.5 \times 10^{-19}$ | sulfuro de, $Ag_2S$ | $1.6 \times 10^{-49}$ |
| Carbonato de plomo, $PbCO_3$ | $5.6 \times 10^{-14}$ | tiocianato de, AgCNS | $1.0 \times 10^{-12}$ |
| cloruro de, $PbCl_2$ | $2.4 \times 10^{-4}$ | Carbonato de estroncio, $SrCO_3$ | $1.6 \times 10^{-9}$ |
| cromato de, $PbCrO_4$ | $1.8 \times 10^{-14}$ | cromato de, $SrF_2$ | $3.0 \times 10^{-5}$ |
| fluoruro de, $PbF_2$ | $3.7 \times 10^{-8}$ | fluoruro de, $SrCrO_4$ | $2.8 \times 10^{-9}$ |
| yodato de, $Pb(IO_3)_2$ | $9.8 \times 10^{-14}$ | oxalato de, $SrC_2O_4$ | $5.6 \times 10^{-8}$ |
| yodato de $PbI_2$ | $2.4 \times 10^{-8}$ | sulfato de, $SrSO_4$ | $2.8 \times 10^{-7}$ |
| oxalato de, $PbC_2O_4$ | $3.3 \times 10^{-11}$ | Carbonato de zinc, $ZnCO_3$ | $3.0 \times 10^{-8}$ |
| fosfato de, $Pb_3(PO_4)_2$ | $1.5 \times 10^{-32}$ | hidróxido de, $Zn(OH)_2$ | $1.8 \times 10^{-14}$ |
| sulfato de, $PbSO_4$ | $1.1 \times 10^{-8}$ | sulfuro de, $Zn_2S$ | $1.6 \times 10^{-40}$ |
| sulfuro de, PbS | $4.2 \times 10^{-28}$ | | |

Tabla 13 Potenciales estándares

(Temperatura = 25° C. Las sustancias en solución están en actividad unitaria pero pueden tomarse como a concentración 1 $M$, a menos que se especifique otra cosa. Los gases están a 1 atm de presión.)

| *Semirreacción* | *E, volts* |
|---|---|
| $F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$ | +2.65 |
| $O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons O_2 + H_2O$ | +2.07 |
| $S_2O_8^= + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^=$ | +2.01 |
| $H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$ | +1.77 |
| $MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$ | +1.695 |
| $Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$ | +1.61 |
| $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{++} + 4H_2O$ | +1.51 |
| $Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$ | +1.50 |
| $PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{++} + 2H_2O$ | +1.46 |
| $BrO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$ | +1.45 |
| $Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$ | +1.359 |
| $Cr_2O_7^= + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$ | +1.33 |
| $MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{++} + 2H_2O$ | +1.23 |
| $O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$ | +1.229 |
| $IO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons I^- + 3H_2O$ | +1.087 |
| $Br_2(l) + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$ | +1.065 |
| OP + $e \rightleftharpoons$ OP′ (ortofenantrolina) | +1.06 |
| $AuCl_4^- + 3e \rightleftharpoons Au + 4Cl^-$ | +1.00 |
| $NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O$ | +0.96 |
| $2Hg^{++} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{++}$ | +0.920 |
| $Hg^{++} + 2e \rightleftharpoons Hg$ | +0.854 |
| $Cu^{++} + I^- + e \rightleftharpoons CuI$ | +0.85 |
| DPS + $e \rightleftharpoons$ DPS′ (sulfonato de difenilamina) | +0.84 |
| $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+(10^{-7}\ M) + 2e \rightleftharpoons H_2O$ | +0.815 |
| $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$ | +0.799 |
| $Hg_2^{++} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$ | +0.789 |
| $Fe^{+3} + e \rightleftharpoons Fe^{++}$ | +0.771 |
| $OBr^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons Br^- + 2OH^-$ | +0.76 |
| Q (solución saturada) + $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2Q$ (solución saturada) (electrodo de quinhidrona) | +0.700 |
| $O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$ | +0.682 |
| $2HgCl_2 + 2e \rightleftharpoons Hg_2Cl_2 + 2Cl^-$ | +0.63 |
| $H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$ | +0.559 |
| $I_2(I_3^-) + 2e \rightleftharpoons 2I^-$ | +0.535 |
| $Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$ | +0.36 |
| $Cu^{++} + 2e \rightleftharpoons Cu$ | +0.337 |
| $UO_2^{++} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$ | +0.334 |
| $BiO + 2H^+ + 3e \rightleftharpoons Bi + H_2O$ | +0.32 |
| $Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$(1 $M$ KCl) (semicelda de calomel) | +0.285 |
| $Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$(KCl saturada) (semicelda de calomel) | +0.246 |

**Tabla 13 Potenciales estándares** *(Continúa)*

| *Semirreacción* | *E, volts* |
|---|---|
| $AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$ | +0.222 |
| $SbO^+ + 2H^+ + 3e \rightleftharpoons Sb + H_2O$ | +0.212 |
| $S_4O_6^= + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^=$ | +0.17 |
| $SO_4^= + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$ | +0.17 |
| $Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{++}$ | +0.15 |
| $TiO^{++} + 2H^+ + e \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$ | +0.1 |
| $AgBr + e \rightleftharpoons Ag + Br^-$ | +0.095 |
| $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$ | +0.000 |
| $Pb^{++} + 2e \rightleftharpoons Pb$ | −0.126 |
| $Sn^{++} + 2e \rightleftharpoons Sn$ | −0.136 |
| $AgI + e \rightleftharpoons Ag + I^-$ | −0.151 |
| $Ni^{++} + 2e \rightleftharpoons Ni$ | −0.24 |
| $Co^{++} + 2e \rightleftharpoons Co$ | −0.28 |
| $Cd^{++} + 2e \rightleftharpoons Cd$ | −0.403 |
| $Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{++}$ | −0.41 |
| $2H^+(10^{-7}\,M) + 2e \rightleftharpoons H_2$ | −0.414 |
| $Fe^{++} + 2e \rightleftharpoons Fe$ | −0.440 |
| $2CO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2C_2O_4$ | −0.49 |
| $S + 2e \rightleftharpoons S^=$ | −0.51 |
| $AsO_4^{3-} + 3H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2AsO_3^- + 4OH^-$ | −0.67 |
| $Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$ | −0.74 |
| $Zn^{++} + 2e \rightleftharpoons Zn$ | −0.763 |
| $Mn^{++} + 2e \rightleftharpoons Mn$ | −1.18 |
| $Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$ | −1.67 |
| $AlO_2^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons Al + 4OH^-$ | −2.35 |
| $Mg^{++} + 2e \rightleftharpoons Mg$ | −2.37 |
| $Na^+ + e \rightleftharpoons Na$ | −2.714 |
| $Ca^{++} + 2e \rightleftharpoons Ca$ | −2.87 |
| $Sr^{++} + 2e \rightleftharpoons Sr$ | −2.89 |
| $Ba^{++} + 2e \rightleftharpoons Ba$ | −2.90 |
| $K^+ + e \rightleftharpoons K$ | −2.925 |

**Tabla 14 Abreviaturas**

(Las abreviaturas en el primer grupo son de unidades de medición y la mayoría está conforme a las recomendaciones del Instituto de Estándares de los Estados Unidos de Norteamérica. Con excepción de "in." para "pulgadas" son usadas sin puntos y junto con valores numéricos. La mayoría de las abreviaturas en el segundo grupo están conforme a las utilizadas en Química Abstracta. Se usan extensivamente en los problemas, pero pocas veces en el texto principal o en el material ilustrativo).

I

| | | | |
|---|---|---|---|
| Å | unidad angstrom | kg-cal | kilo caloría(s) |
| amp | amper(es) | lb | libra |
| atm | atmósfera(s) | M | molar |
| c | curie(s) | ma | miliamper(es) |
| cal | caloría(s) | mc | milicurie(s) |
| cg | centígramo(s) | mg | miligramo(s) |
| cm | centímetro(s) | min | minuto(s) |
| coul | coulomb(s) | ml | mililitro(s) |
| cpm | cuenta por minuto | mm | milímetro(s) |
| cu ft | pies cúbicos | mμ | milimicrón (también nanomicrón |
| °C | grados centígrados (o Celsius) | | |
| F | formal | mv | milivolt(s) |
| g | gramo(s) | N | normal |
| gal | galón(es) | μa | microamper(es) |
| hr | hora(s) | μg | microgramo(s) |
| °K | grados Kelvin (escala absoluta) | μl | microlitro(s) |
| in | pulgada(s) | sec | segundo(s) |

II

| | | | |
|---|---|---|---|
| amt | cantidad | min. | mínimo |
| approx. | aproximadamente | mixt. | mezcla |
| aq. | acuoso | mol.wt. | peso molecular |
| at.wt. | peso atómico | no. | número |
| compd. | compuesto | p.p.t. | partes por millar |
| concd. | concentrado | p.p.m. | partes por millón |
| concn. | concentración | ppt. | precipitar |
| const. | constante | pptd. | precipitado |
| contg. | conteniendo | pptn. | precipitación |
| detn. | determinación | satd. | saturado |
| dil. | diluido | soln. | solución |
| emf | fuerza electromotriz | soly | solubilidad |
| equiv. | equivalente | sp.gr. | gravedad específica |
| f.wt. | peso fórmula | temp. | temperatura |
| insol. | insoluble | vol. | volumen |
| max. | máximo | wt. | peso |
| meq.wt. | peso miliequivalente | | |

**Tabla 15 Minerales y productos técnicos**
(En esta tabla se presenta la composición esencial de los minerales y productos técnicos encontrados con más frecuencia en los problemas de este libro.)

| | |
|---|---|
| Apatita | $Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(Cl,F)_2$ |
| Calcita | $CaCO_3$ |
| Cromita | $Fe(CrO_2)_2$ |
| Dolomita | $(Ca,Mg)CO_3$ |
| Feldespato | $KAlSi_3O_8$ |
| Cal | $CaO$ |
| Piedra caliza | $CaCO_3$ |
| Limonita | $Fe_2O_3$ |
| Magnetita | $Fe_3O_4$ |
| Ceniza perla | $K_2CO_3$ |
| Pirolusita | $MnO_2$ |
| Plomo rojo | $Pb_3O_4$ |
| Siderita | $FeCO_3$ |
| Ceniza de sosa | $Na_2CO_3$ |
| Mineral de hierro espático | $FeCO_3$ |
| Estibnita | $Sb_2S_3$ |

Tabla 16 Pesos formulares

(Estos pesos cubren la mayoría de los elementos y compuestos encontrados en los problemas de este texto.)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ag | 107.87 | $BiOHCO_3$ | 285.99 |
| $Ag_3AsO_4$ | 462.53 | $Bi_2S_3$ | 514.15 |
| AgBr | 187.78 | Br | 79.91 |
| $AgBrO_3$ | 235.78 | $Br_2$ | 159.82 |
| AgCl | 143.32 | Ca | 40.08 |
| AgI | 234.77 | $CaCl_2$ | 110.99 |
| $AgNO_3$ | 169.87 | $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ | 147.02 |
| $Ag_3PO_4$ | 418.58 | $CaCO_3$ | 100.09 |
| $Ag_2SO_4$ | 311.80 | $CaF_2$ | 78.08 |
| Al | 26.98 | $Ca(NO_3)_2$ | 164.09 |
| $AlBr_3$ | 266.71 | CaO | 56.08 |
| $Al_2O_3$ | 101.96 | $Ca(OH)_2$ | 74.09 |
| $Al(OH)_3$ | 78.00 | $Ca_3(PO_4)_2$ | 310.18 |
| $Al_2(SO_4)_3$ | 342.15 | $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$ | 1041.53 |
| $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ | 666.43 | $CaSO_4$ | 136.14 |
| As | 74.92 | Ce | 140.12 |
| $As_2O_3$ | 197.84 | $CeO_2$ | 172.12 |
| $As_2O_5$ | 229.84 | $Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$ | 632.56 |
| $As_2S_3$ | 246.04 | C | 12.01 |
| B | 10.81 | $CH_3COOH$ (ácido acético) | 60.05 |
| $B_2O_3$ | 69.62 | $(CH_3CO)_2O$ (anhídrido acético) | 102.09 |
| Ba | 137.34 | $CO_2$ | 44.01 |
| $Ba_3(AsO_4)_2$ | 689.86 | $CO(NH_2)_2$ (urea) | 60.06 |
| $BaBr_2$ | 297.16 | $CS(NH_2)_2$ (thiourea) | 76.12 |
| $BaCl_2$ | 208.25 | Cl | 35.45 |
| $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ | 244.28 | $Cl_2$ | 70.90 |
| $BaCO_3$ | 197.35 | Co | 58.93 |
| $BaC_2O_4$ | 225.36 | Cr | 52.00 |
| $BaF_2$ | 175.34 | $CrCl_3$ | 158.35 |
| $BaI_2$ | 391.15 | $Cr_2O_3$ | 151.99 |
| $Ba(IO_3)_2$ | 487.15 | $Cr_2(SO_4)_3$ | 392.18 |
| BaO | 153.34 | Cu | 63.54 |
| $Ba(OH)_2$ | 171.36 | CuO | 79.54 |
| $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ | 315.48 | $Cu_2(OH)_2CO_3$ | 221.11 |
| $Ba_3(PO_4)_2$ | 601.96 | CuS | 95.60 |
| $BaSO_4$ | 233.40 | $Cu_2S$ | 159.14 |
| Be | 9.01 | $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ | 249.68 |
| BeO | 25.01 | F | 19.00 |
| Bi | 208.98 | $F_2$ | 38.00 |
| $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ | 485.07 | Fe | 55.85 |
| $BiO_2$ | 240.97 | $FeCl_3$ | 162.21 |
| $Bi_2O_3$ | 465.96 | | |

Tabla 16 Pesos formulares *(Continúa)*

| | | | |
|---|---|---|---|
| $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ | 270.30 | KCl | 74.56 |
| $FeCO_3$ | 115.85 | $KClO_3$ | 122.56 |
| $Fe(CrO_2)_2$ | 223.84 | $KClO_4$ | 138.56 |
| $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ | 349.95 | KCN | 65.12 |
| FeO | 71.85 | KCNS | 97.18 |
| $Fe_2O_3$ | 159.69 | $K_2CO_3$ | 138.21 |
| $Fe_3O_4$ | 231.54 | $K_2CrO_4$ | 194.20 |
| $Fe(OH)_3$ | 106.87 | $K_2Cr_2O_7$ | 294.19 |
| $FeS_2$ | 119.98 | $K_3Fe(CN)_6$ | 329.26 |
| $Fe_2Si$ | 139.78 | $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ | 422.41 |
| $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ | 278.05 | $KHC_4H_4O_6$ (tartrato) | 188.18 |
| $Fe_2(SO_4)_3$ | 399.87 | $KHC_8H_4O_4$ (ftalato) | 204.23 |
| $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ | 562.01 | $KHCO_3$ | 100.12 |
| $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ | 392.14 | $KHC_2O_4$ | 128.11 |
| H | 1.008 | $KHC_2O_4 \cdot H_2O$ | 146.13 |
| $H_2$ | 2.016 | $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ | 254.20 |
| HBr | 80.92 | $KH(IO_3)_2$ | 389.92 |
| $HCHO_2$ (ácido fórmico) | 46.03 | $KHSO_4$ | 136.17 |
| $HC_2H_3O_2$ (ácido acético) | 60.05 | KI | 166.01 |
| $HC_7H_5O_2$ (ácido benzoico) | 122.12 | $KIO_3$ | 214.00 |
| HCl | 36.46 | $KMnO_4$ | 158.04 |
| $HClO_4$ | 100.46 | $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ | 282.19 |
| $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (ácido oxálico) | 126.07 | $KNaCO_3$ | 122.10 |
| HCOOH (ácido fórmico) | 46.03 | $KNO_2$ | 85.11 |
| $HNO_3$ | 63.01 | $KNO_3$ | 101.11 |
| $H_2O$ | 18.02 | $K_2O$ | 94.20 |
| $H_2O_2$ | 34.02 | KOH | 56.11 |
| $H_3PO_3$ | 82.00 | $K_3PO_4$ | 212.28 |
| $H_3PO_4$ | 98.00 | $K_2PtCl_6$ | 486.01 |
| $H_2S$ | 34.08 | $K_2SO_4$ | 174.27 |
| $H_2SO_3$ | 82.08 | $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ | 948.78 |
| $HSO_3 \cdot NH_2$ (ácido sulfámico) | 97.09 | $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ | 998.82 |
| $H_2SO_4$ | 98.08 | Li | 6.94 |
| Hg | 200.59 | LiCl | 42.39 |
| $Hg_2Br_2$ | 561.00 | $Li_2CO_3$ | 73.89 |
| $Hg_2Cl_2$ | 472.09 | $Li_2O$ | 29.88 |
| $Hg_2I_2$ | 654.99 | LiOH | 23.95 |
| HgO | 216.59 | Mg | 24.31 |
| I | 126.91 | $MgCl_2$ | 95.22 |
| $I_2$ | 253.82 | $MgCO_3$ | 84.32 |
| K | 39.10 | $MgNH_4AsO_4$ | 181.27 |
| $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ | 474.39 | $MgNH_4PO_4$ | 137.32 |
| $K_3AsO_4$ | 256.23 | MgO | 40.31 |
| $KBrO_3$ | 167.01 | $Mg(OH)_2$ | 58.33 |

Tabla 16 Pesos formulares *(Continúa)*

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Mg_2P_2O_7$ | 222.57 | NaHS | 56.06 |
| $MgSO_4$ | 120.37 | $NaH_2PO_4$ | 119.98 |
| $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | 246.48 | $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ | 137.99 |
| Mn | 54.94 | NaI | 149.89 |
| MnO | 70.94 | $NaKCO_3$ | 122.10 |
| $MnO_2$ | 86.94 | $NaNO_2$ | 69.00 |
| $Mn_2O_3$ | 157.87 | $NaNO_3$ | 84.99 |
| $Mn_3O_4$ | 228.81 | $Na_2O$ | 61.98 |
| $Mn_2P_2O_7$ | 283.82 | $Na_2O_2$ | 77.98 |
| Mo | 95.94 | NaOH | 40.00 |
| $MoO_3$ | 143.94 | $Na_3PO_4$ | 164.11 |
| $Mo_{24}O_{37}$ | 2894.56 | $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ | 380.12 |
| $MoS_3$ | 192.13 | $Na_2S$ | 78.04 |
| N | 14.007 | $Na_2SO_3$ | 126.04 |
| $N_2$ | 28.02 | $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ | 322.19 |
| $NH_3$ | 17.03 | $Na_2S_2O_3$ | 158.11 |
| $NH_4Cl$ | 53.49 | $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ | 248.18 |
| $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ | 142.11 | Ni | 58.71 |
| $(NH_4)_2HPO_4$ | 132.05 | $NiC_8H_{14}O_4N_4$ (Ni dimetilglioxima) | 288.94 |
| $NH_4OH$ | 35.05 | O | 16.00 |
| $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ | 1876.37 | $O_2$ | 32.00 |
| $(NH_4)_2PtCl_6$ | 443.89 | P | 30.97 |
| $(NH_4)_2SO_4$ | 132.14 | $P_2O_5$ | 141.94 |
| NO | 30.01 | Pb | 207.19 |
| $NO_2$ | 46.01 | $PbCl_2$ | 278.10 |
| $N_2O_3$ | 76.01 | PbClF | 261.64 |
| Na | 22.99 | $PbC_2O_4$ | 295.21 |
| $Na_3AsO_3$ | 191.89 | $PbCrO_4$ | 323.18 |
| $Na_3AsO_4$ | 207.89 | $PbI_2$ | 461.00 |
| $Na_2B_4O_7$ | 201.22 | $Pb(IO_3)_2$ | 557.00 |
| $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ | 381.37 | $Pb(NO_3)_2$ | 331.20 |
| NaBr | 102.90 | PbO | 223.19 |
| $NaBrO_3$ | 150.90 | $PbO_2$ | 239.19 |
| $NaCHO_2$ (formato) | 68.01 | $Pb_2O_3$ | 462.38 |
| $NaC_2H_3O_2$ (acetato) | 82.03 | $Pb_3O_4$ | 685.57 |
| NaCl | 58.44 | $Pb_3(PO_4)_2$ | 811.51 |
| NaCN | 49.01 | $PbSO_4$ | 303.25 |
| $Na_2CO_3$ | 105.99 | S | 32.064 |
| $Na_2C_2O_4$ | 134.00 | $SO_2$ | 64.06 |
| $Na_2HAsO_3$ | 169.90 | $SO_3$ | 80.07 |
| $NaHCO_3$ | 84.00 | Sb | 121.75 |
| $NaHC_2O_4$ | 112.01 | $Sb_2O_3$ | 291.50 |
| $Na_2HPO_4$ | 142.04 | $Sb_2O_4$ | 307.52 |
| $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ | 358.14 | | |

Tabla 16 Pesos formulares *(Continúa)*

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Sb_2O_5$ | 323.50 | Ti | 47.90 |
| $Sb_2S_3$ | 339.69 | $TiO_2$ | 79.90 |
| Si | 28.09 | U | 238.03 |
| $SiCl_4$ | 169.90 | $UO_3$ | 286.03 |
| $SiF_4$ | 104.08 | $U_3O_8$ | 842.09 |
| $SiO_2$ | 60.08 | W | 183.85 |
| Sn | 118.69 | $WO_3$ | 231.85 |
| $SnCl_2$ | 189.60 | Zn | 65.37 |
| $SnCl_4$ | 260.50 | $ZnNH_4PO_4$ | 178.38 |
| $SnO_2$ | 150.69 | ZnO | 81.37 |
| Sr | 87.62 | $Zn_2P_2O_7$ | 304.68 |
| $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ | 266.62 | $ZnSO_4$ | 161.43 |
| $SrCO_3$ | 147.63 | $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ | 287.54 |
| SrO | 103.62 | Zr | 91.22 |
| $SrSO_4$ | 183.68 | $ZrO_2$ | 123.22 |

**Lista parcial de pesos atómicos, 1961 (basada en C-12)**

(Se incluyen sólo los elementos que se encuentran con mayor frecuencia en la Química Analítica. En el caso de algunos valores, pudiera ocurrir una pequeña variación en la última cifra significativa, sea por incertidumbre experimental o debido a variaciones naturales en la composición isotópica.)

| *Elemento* | *Símbolo* | *Peso atómico* | *Elemento* | *Símbolo* | *Peso atómico* |
|---|---|---|---|---|---|
| Aluminio | Al | 26.9815 | Níquel | Ni | 58.71 |
| Antimonio | Sb | 121.75 | Niobio | Nb | 92.906 |
| Arsénico | As | 74.9216 | Nitrógeno | N | 14.0067 |
| Bario | Ba | 137.34 | Osmio | Os | 190.2 |
| Berilio | Be | 9.0122 | Oxígeno | O | 15.9994 |
| Bismuto | Bi | 208.980 | Paladio | Pd | 106.4 |
| Boro | B | 10.811 | Fósforo | P | 30.9738 |
| Bromo | Br | 79.909 | Platino | Pt | 195.09 |
| Cadmio | Cd | 112.40 | Potasio | K | 39.102 |
| Calcio | Ca | 40.08 | Rodio | Rh | 102.905 |
| Carbono | C | 12.01115 | Rubidio | Rb | 85.47 |
| Cerio | Ce | 140.12 | Rutinio | Ru | 101.07 |
| Cesio | Cs | 132.905 | Selenio | Se | 78.96 |
| Cloro | Cl | 35.453 | Silicio | Si | 28.086 |
| Cromo | Cr | 51.996 | Plata | Ag | 107.870 |
| Cobalto | Co | 58.9332 | Sodio | Na | 22.9898 |
| Cobre | Cu | 63.54 | Estroncio | Sr | 87.62 |
| Flúor | F | 18.9984 | Azufre | S | 32.064 |
| Oro | Au | 196.967 | Tántalo | Ta | 180.948 |
| Hidrógeno | H | 1.00797 | Telurio | Te | 127.60 |
| Yodo | I | 126.9044 | Talio | Tl | 204.37 |
| Iridio | Ir | 192.2 | Torio | Th | 232.038 |
| Hierro | Fe | 55.847 | Estaño | Sn | 118.69 |
| Plomo | Pb | 207.19 | Titanio | Ti | 47.90 |
| Litio | Li | 6.939 | Tungsteno | W | 183.85 |
| Magnesio | Mg | 24.312 | Uranio | U | 238.03 |
| Manganeso | Mn | 54.9380 | Vanadio | V | 50.942 |
| Mercurio | Hg | 200.59 | Zinc | Zn | 65.37 |
| Molibdeno | Mo | 95.94 | Zirconio | Zr | 91.22 |

Logaritmos de los números

| *Números naturales* | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | *Partes proporcionales* 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 0000 | 0043 | 0086 | 0128 | 0170 | 0212 | 0253 | 0294 | 0334 | 0374 | 4 | 8 | 12 | 17 | 21 | 25 | 29 | 33 | 37 |
| 11 | 0414 | 0453 | 0492 | 0531 | 0569 | 0607 | 0645 | 0682 | 0719 | 0755 | 4 | 8 | 11 | 15 | 19 | 23 | 26 | 30 | 34 |
| 12 | 0792 | 0828 | 0864 | 0899 | 0934 | 0969 | 1004 | 1038 | 1072 | 1106 | 3 | 7 | 10 | 14 | 17 | 21 | 24 | 28 | 31 |
| 13 | 1139 | 1173 | 1206 | 1239 | 1271 | 1303 | 1335 | 1367 | 1399 | 1430 | 3 | 6 | 10 | 13 | 16 | 19 | 23 | 26 | 29 |
| 14 | 1461 | 1492 | 1523 | 1553 | 1584 | 1614 | 1644 | 1673 | 1703 | 1732 | 3 | 6 | 9 | 12 | 15 | 18 | 21 | 24 | 27 |
| 15 | 1761 | 1790 | 1818 | 1847 | 1875 | 1903 | 1931 | 1959 | 1987 | 2014 | 3 | 6 | 8 | 11 | 14 | 17 | 20 | 22 | 25 |
| 16 | 2041 | 2068 | 2095 | 2122 | 2148 | 2175 | 2201 | 2227 | 2253 | 2279 | 3 | 5 | 8 | 11 | 13 | 16 | 18 | 21 | 24 |
| 17 | 2304 | 2330 | 2355 | 2380 | 2405 | 2430 | 2455 | 2480 | 2504 | 2529 | 2 | 5 | 7 | 10 | 12 | 15 | 17 | 20 | 22 |
| 18 | 2553 | 2577 | 2601 | 2625 | 2648 | 2672 | 2695 | 2718 | 2742 | 2765 | 2 | 5 | 7 | 9 | 12 | 14 | 16 | 19 | 21 |
| 19 | 2788 | 2810 | 2833 | 2856 | 2878 | 2900 | 2923 | 2945 | 2967 | 2989 | 2 | 4 | 7 | 9 | 11 | 13 | 16 | 18 | 20 |
| 20 | 3010 | 3032 | 3054 | 3075 | 3096 | 3118 | 3139 | 3160 | 3181 | 3201 | 2 | 4 | 6 | 8 | 11 | 13 | 15 | 17 | 19 |
| 21 | 3222 | 3243 | 3263 | 3284 | 3304 | 3324 | 3345 | 3365 | 3385 | 3404 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 |
| 22 | 3424 | 3444 | 3464 | 3483 | 3502 | 3522 | 3541 | 3560 | 3579 | 3598 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 15 | 17 |
| 23 | 3617 | 3636 | 3655 | 3674 | 3692 | 3711 | 3729 | 3747 | 3766 | 3784 | 2 | 4 | 6 | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 | 17 |
| 24 | 3802 | 3820 | 3838 | 3856 | 3874 | 3892 | 3909 | 3927 | 3945 | 3962 | 2 | 4 | 5 | 7 | 9 | 11 | 12 | 14 | 16 |
| 25 | 3979 | 3997 | 4014 | 4031 | 4048 | 4065 | 4082 | 4099 | 4116 | 4133 | 2 | 3 | 5 | 7 | 9 | 10 | 12 | 14 | 15 |
| 26 | 4150 | 4166 | 4183 | 4200 | 4216 | 4232 | 4249 | 4265 | 4281 | 4298 | 2 | 3 | 5 | 7 | 8 | 10 | 11 | 13 | 15 |
| 27 | 4314 | 4330 | 4346 | 4362 | 4378 | 4393 | 4409 | 4425 | 4440 | 4456 | 2 | 3 | 5 | 6 | 8 | 9 | 11 | 13 | 14 |
| 28 | 4472 | 4487 | 4502 | 4518 | 4533 | 4548 | 4564 | 4579 | 4594 | 4609 | 2 | 3 | 5 | 6 | 8 | 9 | 11 | 12 | 14 |
| 29 | 4624 | 4639 | 4654 | 4669 | 4683 | 4698 | 4713 | 4728 | 4742 | 4757 | 1 | 3 | 4 | 6 | 7 | 9 | 10 | 12 | 13 |
| 30 | 4771 | 4786 | 4800 | 4814 | 4829 | 4843 | 4857 | 4871 | 4886 | 4900 | 1 | 3 | 4 | 6 | 7 | 9 | 10 | 11 | 13 |
| 31 | 4914 | 4928 | 4942 | 4955 | 4969 | 4983 | 4997 | 5011 | 5024 | 5038 | 1 | 3 | 4 | 6 | 7 | 8 | 10 | 11 | 12 |
| 32 | 5051 | 5065 | 5079 | 5092 | 5105 | 5119 | 5132 | 5145 | 5159 | 5172 | 1 | 3 | 4 | 5 | 7 | 8 | 9 | 11 | 12 |
| 33 | 5185 | 5198 | 5211 | 5224 | 5237 | 5250 | 5263 | 5276 | 5289 | 5302 | 1 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 9 | 10 | 12 |
| 34 | 5315 | 5328 | 5340 | 5353 | 5366 | 5378 | 5391 | 5403 | 5416 | 5428 | 1 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 35 | 5441 | 5453 | 5465 | 5478 | 5490 | 5502 | 5514 | 5527 | 5539 | 5551 | 1 | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 | 9 | 10 | 11 |
| 36 | 5563 | 5575 | 5587 | 5599 | 5611 | 5623 | 5635 | 5647 | 5658 | 5670 | 1 | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 10 | 11 |
| 37 | 5682 | 5694 | 5705 | 5717 | 5729 | 5740 | 5752 | 5763 | 5775 | 5786 | 1 | 2 | 3 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 38 | 5798 | 5809 | 5821 | 5832 | 5843 | 5855 | 5866 | 5877 | 5888 | 5899 | 1 | 2 | 3 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 39 | 5911 | 5922 | 5933 | 5944 | 5955 | 5966 | 5977 | 5988 | 5999 | 6010 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 40 | 6021 | 6031 | 6042 | 6053 | 6064 | 6075 | 6085 | 6096 | 6107 | 6117 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 9 | 10 |
| 41 | 6128 | 6138 | 6149 | 6160 | 6170 | 6180 | 6191 | 6201 | 6212 | 6222 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 42 | 6232 | 6243 | 6253 | 6263 | 6274 | 6284 | 6294 | 6304 | 6314 | 6325 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 43 | 6335 | 6345 | 6355 | 6365 | 6375 | 6385 | 6395 | 6405 | 6415 | 6425 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 44 | 6435 | 6444 | 6454 | 6464 | 6474 | 6484 | 6493 | 6503 | 6513 | 6522 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 45 | 6532 | 6542 | 6551 | 6561 | 6571 | 6580 | 6590 | 6599 | 6609 | 6618 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 46 | 6628 | 6637 | 6646 | 6656 | 6665 | 6675 | 6684 | 6693 | 6702 | 6712 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 7 | 8 |
| 47 | 6721 | 6730 | 6739 | 6749 | 6758 | 6767 | 6776 | 6785 | 6794 | 6803 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 48 | 6812 | 6821 | 6830 | 6839 | 6848 | 6857 | 6866 | 6875 | 6884 | 6893 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 49 | 6902 | 6911 | 6920 | 6928 | 6937 | 6946 | 6955 | 6964 | 6972 | 6981 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 50 | 6990 | 6998 | 7007 | 7016 | 7024 | 7033 | 7042 | 7050 | 7059 | 7067 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 51 | 7076 | 7084 | 7093 | 7101 | 7110 | 7118 | 7126 | 7135 | 7143 | 7152 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 52 | 7160 | 7168 | 7177 | 7185 | 7193 | 7202 | 7210 | 7218 | 7226 | 7235 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 7 |
| 53 | 7243 | 7251 | 7259 | 7267 | 7275 | 7284 | 7292 | 7300 | 7308 | 7316 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 | 7 |
| 54 | 7324 | 7332 | 7340 | 7348 | 7356 | 7364 | 7372 | 7380 | 7388 | 7396 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 | 7 |

Logaritmos de los números *(Continúa)*

| *Números naturales* | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | *Partes proporcionales* 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 55 | 7404 | 7412 | 7419 | 7427 | 7435 | 7443 | 7451 | 7459 | 7466 | 7474 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7 |
| 56 | 7482 | 7490 | 7497 | 7505 | 7513 | 7520 | 7528 | 7536 | 7543 | 7551 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7 |
| 57 | 7559 | 7566 | 7574 | 7582 | 7589 | 7597 | 7604 | 7612 | 7619 | 7627 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7 |
| 58 | 7634 | 7642 | 7649 | 7657 | 7664 | 7672 | 7679 | 7686 | 7694 | 7701 | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 59 | 7709 | 7716 | 7723 | 7731 | 7738 | 7745 | 7752 | 7760 | 7767 | 7774 | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 60 | 7782 | 7789 | 7796 | 7803 | 7810 | 7818 | 7825 | 7832 | 7839 | 7846 | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 6 |
| 61 | 7853 | 7860 | 7868 | 7875 | 7882 | 7889 | 7896 | 7903 | 7910 | 7917 | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 6 |
| 62 | 7924 | 7931 | 7938 | 7945 | 7952 | 7959 | 7966 | 7973 | 7980 | 7987 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 |
| 63 | 7993 | 8000 | 8007 | 8014 | 8021 | 8028 | 8035 | 8041 | 8048 | 8055 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |
| 64 | 8062 | 8069 | 8075 | 8082 | 8089 | 8096 | 8102 | 8109 | 8116 | 8122 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |
| 65 | 8129 | 8136 | 8142 | 8149 | 8156 | 8162 | 8169 | 8176 | 8182 | 8189 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |
| 66 | 8195 | 8202 | 8209 | 8215 | 8222 | 8228 | 8235 | 8241 | 8248 | 8254 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |
| 67 | 8261 | 8267 | 8274 | 8280 | 8287 | 8293 | 8299 | 8306 | 8312 | 8319 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |
| 68 | 8325 | 8331 | 8338 | 8344 | 8351 | 8357 | 8363 | 8370 | 8376 | 8382 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 |
| 69 | 8388 | 8395 | 8401 | 8407 | 8414 | 8420 | 8426 | 8432 | 8439 | 8445 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 |
| 70 | 8451 | 8457 | 8463 | 8470 | 8476 | 8482 | 8488 | 8494 | 8500 | 8506 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 |
| 71 | 8513 | 8519 | 8525 | 8531 | 8537 | 8543 | 8549 | 8555 | 8561 | 8567 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| 72 | 8573 | 8579 | 8585 | 8591 | 8597 | 8603 | 8609 | 8615 | 8621 | 8627 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| 73 | 8633 | 8639 | 8645 | 8651 | 8657 | 8663 | 8669 | 9675 | 8681 | 8686 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| 74 | 8692 | 8698 | 8704 | 8710 | 8716 | 8722 | 8727 | 8733 | 8739 | 8745 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| 75 | 8751 | 8756 | 8762 | 8768 | 8774 | 8779 | 8785 | 8791 | 8797 | 8802 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 |
| 76 | 8808 | 8814 | 8820 | 8825 | 8831 | 8837 | 8842 | 8848 | 8854 | 8859 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 |
| 77 | 8865 | 8871 | 8876 | 8882 | 8887 | 8893 | 8899 | 8904 | 8910 | 8915 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 78 | 8921 | 8927 | 8932 | 8938 | 8943 | 8949 | 8954 | 8960 | 8965 | 8971 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 79 | 8976 | 8982 | 8987 | 8993 | 8998 | 9004 | 9009 | 9015 | 9020 | 9025 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 80 | 9031 | 9036 | 9042 | 9047 | 9053 | 9058 | 9063 | 9069 | 9074 | 9079 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 81 | 9085 | 9090 | 9096 | 9101 | 9106 | 9112 | 9117 | 9122 | 9128 | 9133 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 82 | 9138 | 9143 | 9149 | 9154 | 9159 | 9165 | 9170 | 9175 | 9180 | 9186 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 83 | 9191 | 9196 | 9201 | 9206 | 9212 | 9217 | 9222 | 9227 | 9232 | 9238 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 84 | 9243 | 9248 | 9253 | 9258 | 9263 | 9269 | 9274 | 9279 | 9284 | 9289 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 85 | 9294 | 9299 | 9304 | 9309 | 9315 | 9320 | 9325 | 9330 | 9335 | 9340 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 86 | 9345 | 9350 | 9355 | 9360 | 9365 | 9370 | 9375 | 9380 | 9385 | 9390 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 87 | 9395 | 9400 | 9405 | 9410 | 9415 | 9420 | 9425 | 9430 | 9435 | 9440 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 88 | 9445 | 9450 | 9455 | 9460 | 9465 | 9469 | 9474 | 9479 | 9484 | 9489 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 89 | 9494 | 9499 | 9504 | 9509 | 9513 | 9518 | 9523 | 9528 | 9533 | 9538 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 90 | 9542 | 9547 | 9552 | 9557 | 9562 | 9566 | 9571 | 9576 | 9581 | 9586 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 91 | 9590 | 9595 | 9600 | 9605 | 9609 | 9614 | 9619 | 9624 | 9628 | 9633 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 92 | 9638 | 9643 | 9647 | 9652 | 9657 | 9661 | 9666 | 9671 | 9675 | 9680 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 93 | 9685 | 9689 | 9694 | 9699 | 9703 | 9708 | 9713 | 9717 | 9722 | 9727 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 94 | 9731 | 9736 | 9741 | 9745 | 9750 | 9754 | 9759 | 9763 | 9768 | 9773 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 95 | 9777 | 9782 | 9786 | 9791 | 9795 | 9800 | 9805 | 9809 | 9814 | 9818 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 96 | 9823 | 9827 | 9832 | 9836 | 9841 | 9845 | 9850 | 9854 | 9859 | 9863 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 97 | 9868 | 9872 | 9877 | 9881 | 9886 | 9890 | 9894 | 9899 | 9903 | 9908 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 98 | 9912 | 9917 | 9921 | 9926 | 9930 | 9934 | 9939 | 9943 | 9948 | 9952 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 99 | 9956 | 9961 | 9965 | 9969 | 9974 | 9978 | 9983 | 9987 | 9991 | 9996 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 4 |

Antilogaritmos

| Logaritmos | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | Partes proporcionales 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| .00 | 1000 | 1002 | 1005 | 1007 | 1009 | 1012 | 1014 | 1016 | 1019 | 1021 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| .01 | 1023 | 1026 | 1028 | 1030 | 1033 | 1035 | 1038 | 1040 | 1042 | 1045 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| .02 | 1047 | 1050 | 1052 | 1054 | 1057 | 1059 | 1062 | 1064 | 1067 | 1069 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| .03 | 1072 | 1074 | 1076 | 1079 | 1081 | 1084 | 1086 | 1089 | 1091 | 1094 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| .04 | 1096 | 1099 | 1102 | 1104 | 1107 | 1109 | 1112 | 1114 | 1117 | 1119 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| .05 | 1122 | 1125 | 1127 | 1130 | 1132 | 1135 | 1138 | 1140 | 1143 | 1146 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| .06 | 1148 | 1151 | 1153 | 1156 | 1159 | 1161 | 1164 | 1167 | 1169 | 1172 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| .07 | 1175 | 1178 | 1180 | 1183 | 1186 | 1189 | 1191 | 1194 | 1197 | 1199 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| .08 | 1202 | 1205 | 1208 | 1211 | 1213 | 1216 | 1219 | 1222 | 1225 | 1227 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .09 | 1230 | 1233 | 1236 | 1239 | 1242 | 1245 | 1247 | 1250 | 1253 | 1256 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .10 | 1259 | 1262 | 1265 | 1268 | 1271 | 1274 | 1276 | 1279 | 1282 | 1285 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .11 | 1288 | 1291 | 1294 | 1297 | 1300 | 1303 | 1306 | 1309 | 1312 | 1315 | 0 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .12 | 1318 | 1321 | 1324 | 1327 | 1330 | 1334 | 1337 | 1340 | 1343 | 1346 | 0 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .13 | 1349 | 1352 | 1355 | 1358 | 1361 | 1365 | 1368 | 1371 | 1374 | 1377 | 0 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| .14 | 1380 | 1384 | 1387 | 1390 | 1393 | 1396 | 1400 | 1403 | 1406 | 1409 | 0 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| .15 | 1413 | 1416 | 1419 | 1422 | 1426 | 1429 | 1432 | 1435 | 1439 | 1442 | 0 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| .16 | 1445 | 1449 | 1452 | 1455 | 1459 | 1462 | 1466 | 1469 | 1472 | 1476 | 0 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| .17 | 1479 | 1483 | 1486 | 1489 | 1493 | 1496 | 1500 | 1503 | 1507 | 1510 | 0 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| .18 | 1514 | 1517 | 1521 | 1524 | 1528 | 1531 | 1535 | 1538 | 1542 | 1545 | 0 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| .19 | 1549 | 1552 | 1556 | 1560 | 1563 | 1567 | 1570 | 1574 | 1578 | 1581 | 0 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| .20 | 1585 | 1589 | 1592 | 1596 | 1600 | 1603 | 1607 | 1611 | 1614 | 1618 | 0 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| .21 | 1622 | 1626 | 1629 | 1633 | 1637 | 1641 | 1644 | 1648 | 1652 | 1656 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| .22 | 1660 | 1663 | 1667 | 1671 | 1675 | 1679 | 1683 | 1687 | 1690 | 1694 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| .23 | 1698 | 1702 | 1706 | 1710 | 1714 | 1718 | 1722 | 1726 | 1730 | 1734 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 |
| .24 | 1738 | 1742 | 1746 | 1750 | 1754 | 1758 | 1762 | 1766 | 1770 | 1774 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 |
| .25 | 1778 | 1782 | 1786 | 1791 | 1795 | 1799 | 1803 | 1807 | 1811 | 1816 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 |
| .26 | 1820 | 1824 | 1828 | 1832 | 1837 | 1841 | 1845 | 1849 | 1854 | 1858 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 4 |
| .27 | 1862 | 1866 | 1871 | 1875 | 1879 | 1884 | 1888 | 1892 | 1897 | 1901 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 4 |
| .28 | 1905 | 1910 | 1914 | 1919 | 1923 | 1928 | 1932 | 1936 | 1941 | 1945 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| .29 | 1950 | 1954 | 1959 | 1963 | 1968 | 1972 | 1977 | 1982 | 1986 | 1991 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| .30 | 1995 | 2000 | 2004 | 2009 | 2014 | 2018 | 2023 | 2028 | 2032 | 2037 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| .31 | 2042 | 2046 | 2051 | 2056 | 2061 | 2065 | 2070 | 2075 | 2080 | 2084 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| .32 | 2089 | 2094 | 2099 | 2104 | 2109 | 2113 | 2118 | 2123 | 2128 | 2133 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| .33 | 2138 | 2143 | 2148 | 2153 | 2158 | 2163 | 2168 | 2173 | 2178 | 2183 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| .34 | 2188 | 2193 | 2198 | 2203 | 2208 | 2213 | 2218 | 2223 | 2228 | 2234 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| .35 | 2239 | 2244 | 2249 | 2254 | 2259 | 2265 | 2270 | 2275 | 2280 | 2286 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| .36 | 2291 | 2296 | 2301 | 2307 | 2312 | 2317 | 2323 | 2328 | 2333 | 2339 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| .37 | 2344 | 2350 | 2355 | 2360 | 2366 | 2371 | 2377 | 2382 | 2388 | 2393 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| .38 | 2399 | 2404 | 2410 | 2415 | 1421 | 2427 | 2432 | 2438 | 2443 | 2449 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| .39 | 2455 | 2460 | 2466 | 2472 | 2477 | 2483 | 2489 | 2495 | 2500 | 2506 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 |
| .40 | 2512 | 2518 | 2523 | 2529 | 2535 | 2541 | 2547 | 2553 | 2559 | 2564 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| .41 | 2570 | 2576 | 2582 | 2588 | 2594 | 2600 | 2606 | 2612 | 2618 | 2624 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| .42 | 2630 | 2636 | 2642 | 2649 | 2655 | 2661 | 2667 | 2673 | 2679 | 2685 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 |
| .43 | 2692 | 2698 | 2704 | 2710 | 2716 | 2723 | 2729 | 2735 | 2742 | 2748 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 |
| .44 | 2754 | 2761 | 2767 | 2773 | 2780 | 2786 | 2793 | 2799 | 2805 | 2812 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 |
| .45 | 2818 | 2825 | 2831 | 2838 | 2844 | 2851 | 2858 | 2864 | 2871 | 2877 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |
| .46 | 2884 | 2891 | 2897 | 2904 | 2911 | 2917 | 2924 | 2931 | 2938 | 2944 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |
| .47 | 2951 | 2958 | 2965 | 2972 | 2979 | 2985 | 2992 | 2999 | 3006 | 3013 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |
| .48 | 3020 | 3027 | 2034 | 3041 | 3048 | 3055 | 3062 | 3069 | 3076 | 3083 | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 6 |
| .49 | 3090 | 3097 | 3105 | 3112 | 3119 | 3126 | 3133 | 3141 | 3148 | 3155 | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 6 |

Antilogaritmos *(Continúa)*

| Logaritmos | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | Partes proporcionales 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| .50 | 3162 | 3170 | 3177 | 3184 | 3192 | 3199 | 3206 | 3214 | 3221 | 3228 | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| .51 | 3236 | 3243 | 3251 | 3258 | 3266 | 3273 | 3281 | 3289 | 3296 | 3304 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7 |
| .52 | 3311 | 3319 | 3327 | 3334 | 3342 | 3350 | 3357 | 3365 | 3373 | 3381 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7 |
| .53 | 3388 | 3396 | 3403 | 3412 | 3420 | 3428 | 3436 | 3443 | 3451 | 3459 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 | 7 |
| .54 | 3467 | 3475 | 3483 | 3491 | 3499 | 3508 | 3516 | 3524 | 2532 | 3540 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 | 7 |
| .55 | 3548 | 3556 | 3565 | 3573 | 3581 | 3589 | 3597 | 3606 | 3614 | 3622 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 7 |
| .56 | 3631 | 3639 | 3648 | 3656 | 3664 | 3673 | 3681 | 3690 | 3698 | 3707 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| .57 | 3715 | 3724 | 3733 | 3741 | 3750 | 3758 | 3767 | 3776 | 3784 | 3793 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| .58 | 3802 | 3811 | 3819 | 3828 | 3837 | 3846 | 3855 | 3864 | 3873 | 3882 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| .59 | 3890 | 3899 | 3908 | 3917 | 3926 | 3936 | 3945 | 3954 | 3963 | 3972 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| .60 | 3981 | 3990 | 3999 | 4009 | 4018 | 4027 | 4036 | 4046 | 4055 | 4064 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 | 7 | 8 |
| .61 | 4074 | 4083 | 4093 | 4102 | 4111 | 4121 | 4130 | 4140 | 4150 | 4159 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| .62 | 4169 | 4178 | 4188 | 4198 | 4207 | 4217 | 4227 | 4236 | 4246 | 4256 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| .63 | 4266 | 4276 | 4285 | 4295 | 4305 | 4315 | 4325 | 4335 | 4345 | 4355 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| .64 | 4365 | 4375 | 4385 | 4395 | 4406 | 4416 | 4426 | 4436 | 4446 | 4457 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| .65 | 4467 | 4477 | 4487 | 4498 | 4508 | 4519 | 4529 | 4539 | 4550 | 4560 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| .66 | 4571 | 4581 | 4592 | 4603 | 4613 | 4624 | 4634 | 4645 | 4656 | 4667 | 1 | 2 | 3 | 4 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| .67 | 4677 | 4688 | 4699 | 4710 | 4721 | 4732 | 4742 | 4753 | 4764 | 4775 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 9 | 10 |
| .68 | 4786 | 4797 | 4808 | 4819 | 4831 | 4842 | 4853 | 4864 | 4875 | 4887 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| .69 | 4898 | 4909 | 4920 | 4932 | 4943 | 4955 | 4966 | 4977 | 4989 | 5000 | 1 | 2 | 3 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| .70 | 5012 | 5023 | 5035 | 5047 | 5058 | 5070 | 5082 | 5093 | 5105 | 5117 | 1 | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 11 |
| .71 | 5129 | 5140 | 5152 | 5164 | 5176 | 5188 | 5200 | 5212 | 5224 | 5236 | 1 | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 10 | 11 |
| .72 | 5248 | 5260 | 5272 | 5284 | 5297 | 5309 | 5321 | 5333 | 5346 | 5358 | 1 | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 | 9 | 10 | 11 |
| .73 | 5370 | 5383 | 5395 | 5408 | 5420 | 5433 | 5445 | 5458 | 5470 | 5483 | 1 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| .74 | 5495 | 5508 | 5521 | 5534 | 5546 | 5559 | 5572 | 5585 | 5598 | 5610 | 1 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 9 | 10 | 12 |
| .75 | 5623 | 5636 | 5649 | 5662 | 5675 | 5689 | 5702 | 5715 | 5728 | 5741 | 1 | 3 | 4 | 5 | 7 | 8 | 9 | 10 | 12 |
| .76 | 5754 | 5768 | 5781 | 5794 | 5808 | 5821 | 5834 | 5848 | 5861 | 5875 | 1 | 3 | 4 | 5 | 7 | 8 | 9 | 11 | 12 |
| .77 | 5888 | 5902 | 5916 | 5929 | 5943 | 5957 | 5970 | 5984 | 5998 | 6012 | 1 | 3 | 4 | 5 | 7 | 8 | 10 | 11 | 12 |
| .78 | 6026 | 6039 | 6053 | 6067 | 6081 | 6095 | 6109 | 6124 | 6138 | 6152 | 1 | 3 | 4 | 6 | 7 | 8 | 10 | 11 | 13 |
| .79 | 6166 | 6180 | 6194 | 6209 | 6223 | 6237 | 6252 | 6266 | 6281 | 6295 | 1 | 3 | 4 | 6 | 7 | 9 | 10 | 11 | 13 |
| .80 | 6310 | 6324 | 6339 | 6353 | 6368 | 6383 | 6397 | 6412 | 6427 | 6442 | 1 | 3 | 4 | 6 | 7 | 9 | 10 | 12 | 13 |
| .81 | 6457 | 6471 | 6486 | 6501 | 6516 | 6531 | 6546 | 6561 | 6577 | 6592 | 2 | 3 | 5 | 6 | 8 | 9 | 11 | 12 | 14 |
| .82 | 6607 | 6622 | 6637 | 6653 | 6668 | 6683 | 6699 | 6714 | 6730 | 6745 | 2 | 3 | 5 | 6 | 8 | 9 | 11 | 12 | 14 |
| .83 | 6761 | 6776 | 6792 | 6808 | 6823 | 6839 | 6855 | 6871 | 6887 | 6902 | 2 | 3 | 5 | 6 | 8 | 9 | 11 | 13 | 14 |
| .84 | 6918 | 6934 | 6950 | 6966 | 6982 | 6998 | 7015 | 7031 | 7047 | 7063 | 2 | 3 | 5 | 6 | 8 | 10 | 11 | 13 | 15 |
| .85 | 7079 | 7096 | 7112 | 7129 | 7145 | 7161 | 7178 | 7194 | 7211 | 7228 | 2 | 3 | 5 | 7 | 8 | 10 | 12 | 13 | 15 |
| .86 | 7244 | 7261 | 7278 | 7295 | 7311 | 7328 | 7345 | 7362 | 7379 | 7396 | 2 | 3 | 5 | 7 | 8 | 10 | 12 | 13 | 15 |
| .87 | 7413 | 7430 | 7447 | 7464 | 7482 | 7499 | 7516 | 7534 | 7551 | 7568 | 2 | 3 | 5 | 7 | 9 | 10 | 12 | 14 | 16 |
| .88 | 7586 | 7603 | 7621 | 7638 | 7656 | 7674 | 7691 | 7709 | 7727 | 7745 | 2 | 4 | 5 | 7 | 9 | 11 | 12 | 14 | 16 |
| .89 | 7762 | 7780 | 7798 | 7816 | 7834 | 7852 | 7870 | 7889 | 7907 | 7925 | 2 | 4 | 5 | 7 | 9 | 11 | 13 | 14 | 16 |
| .90 | 7943 | 7962 | 7980 | 7998 | 8017 | 8035 | 8054 | 8072 | 8091 | 8110 | 2 | 4 | 6 | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 | 17 |
| .91 | 8128 | 8147 | 8166 | 8185 | 8204 | 8222 | 8241 | 8260 | 8279 | 8299 | 2 | 4 | 6 | 8 | 9 | 11 | 13 | 15 | 17 |
| .92 | 8318 | 8337 | 8356 | 8375 | 8395 | 8414 | 8433 | 8453 | 8472 | 8492 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 15 | 17 |
| .93 | 8511 | 8531 | 8551 | 8570 | 8590 | 8610 | 8630 | 8650 | 8670 | 8690 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 |
| .94 | 8710 | 8730 | 7850 | 8770 | 8790 | 8810 | 8831 | 8851 | 8872 | 8892 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 |
| .95 | 8913 | 8933 | 8954 | 8974 | 8995 | 9016 | 9036 | 9057 | 9078 | 9099 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 15 | 17 | 19 |
| .96 | 9120 | 9141 | 9162 | 9183 | 9204 | 9226 | 9247 | 9268 | 9290 | 9311 | 2 | 4 | 6 | 8 | 11 | 13 | 15 | 17 | 19 |
| .97 | 9333 | 9354 | 9376 | 9397 | 9419 | 9441 | 9462 | 9484 | 9506 | 9528 | 2 | 4 | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 | 17 | 20 |
| .98 | 9550 | 9572 | 9594 | 9616 | 9638 | 9661 | 9683 | 9705 | 9727 | 9750 | 2 | 4 | 7 | 9 | 11 | 13 | 16 | 18 | 20 |
| .99 | 9772 | 9795 | 9817 | 9840 | 9863 | 9886 | 9908 | 9931 | 9954 | 9977 | 2 | 5 | 7 | 9 | 11 | 14 | 16 | 18 | 20 |

# ÍNDICE


Abreviaturas, tabla de, 475
Absorbancia, 295
Absorbancia molar, 295
Absorción atómica, 311
Absorción por rayos X, 327
Absorción en la región infrarroja, 307
Acción de las masas, principio de, 52
Acidimetría y alcalinimetría, cálculos de, 146
Acido carbónico, ionización de, 59
Acido oxálico, peso equivalente del, 191
Acido sulfúrico fumante, composición de las mezclas de, 118
titulación del, 166
Acidos polibásicos, ionización de los, 15, 59
Actividad, 61
Actividad óptica, 350
Adsorción cromática, 379
Agentes absorbentes en los análisis gaseosos, 395
Agentes oxidantes, pesos equivalentes de los, 194
Agentes reductores, pesos equivalentes de los, 190
Agua, densidad del, tabla de, 467
constante del producto iónico, 52
presión del vapor del, 484
Amoniaco, método de Kjeldehl, 160
Ampere, 239
Amperimétrica, curva de titulación, 283
Análisis de activación, 360
Análisis gaseoso, agentes absorbentes en el, 395
Análisis gaseoso-volumétricos, 392
Análisis gaseosos, cálculos de, 392
Análisis térmico diferencial, 364
Análisis, volumétrico, divisiones del, 146
Arreglo polarográfico, 281
Arreglo para titulación potenciamétrica, 253
Átomo gramo, 24
Azufre, método de evolución para el, 214

Balanceo químico, sensibilidad del, 100
Balanceo, sensibilidad de, 100
Binoxalato de potasio, peso equivalente del, 192
Bismutato, método para el manganeso, 200
Bromato de potasio, peso equivalente del, 194

Calibración de instrumentos de medición 142
de pesas, 103
Caloría, 39
Caloría kilogramo, 39
Carbonato de sodio, titulación del, 180
Catalizador, efectos en la velocidad de reacción, 48
Celda de concentración, 91
Centímetro cúbico, 142
Cifra significativa, 6
Cifras significativas, reglas que gobiernan el uso de las, 6
Cianuro, determinación volumétrica del, 229
Cloruro estanoso, peso equivalente del, 192
Coeficiente de actividad, 62
Coeficiente de absorción linear, 327
Coeficiente de absorción de masa, 327
Colorímetro de Duboscq, 296
Complejometría, 229

Concentración, efecto en la velocidad de la reacción, 43
métodos para expresar la, 30
Conductancia, 268
Conductancia específica, 268
Conductancias iónicas equivalentes, tabla de, 269
Constante de indicador, 170
Constantes de equilibrio, 39
Constante de equilibrio, cálculo de la, a partir de los potenciales electródicos, 92
Constante de ionización, 54
Constantes de ionización, tabla de, 471
Control de la acidez en las precipitaciones sulfurosas, 77
Corriente de difusión, 279
constante de la, 280
Corriente limitante, 279
Corriente residual, 278
Coulomb, 239
Cromatografía de capas delgadas, 381
Cromatografía de columna, 379
Cromatografía de gases, 384
Cromatografía de intercambio de iones, 387
Cromatografía del papel, 381
Cromatografía de partición, 380
Cromatograma en dos dimensiones, 383
Cromatograma gaseoso, 386
Cronopotenciograma, diagrama del, 285
Cronopotenciometría, 284
Curie, 356
Curva de titulación, 171
Curvas polarográficas, 279
Curvas de titulación, acidimétricas, 171
redox, 256
Curvas de titulación de oxidación-reducción, 256
Curvas de titulación redox, 256
Curvas de titulación termométricas, 367

Densidad del agua, tabla de, 467
Densidades, tabla de, 103
Desviación estándar, 4
Desviación, media y estándar, 4
Desviación promedio, 4
Determinaciones analíticas comunes, 409
Determinaciones volumétricas de componentes en una mezcla, 165
Dicromato de potasio, peso equivalente del, 194
Diferencial pH, 171
Dos indicadores, titulaciones con, 181

Ecuación de Ilkovic, 280
Ecuación de Nerst, 89
Ecuaciones, cálculos basados en, 24
en función de las reacciones de semicelda, 86
iónicas, reglas para escribirlas, 16
propósito de las, 14
para las reacciones de semicelda, redox, reglas para escribirlas, 18
reglas para escribirlas, 85
significado matemático de las, 25
tipos de, 14
Ecuaciones iónicas, métodos para escribir, 16
Ecuaciones de oxidación-reducción, métodos para escribir las, 18
en términos de las reacciones de semicelda, 86
Ecuaciones redox, métodos para escribirlas, 18
en función de las reacciones de semicelda, 86
Ecuaciones termoquímicas, 40
EDTA, fórmula y propiedades del, 232
Efecto del ión común, 56
Electrodo de antimonio, 254
Electrodo de hidrógeno, 82
Electrodo de hidrógeno normal, 82
Electrodo de mercurio por goteo, 278
Electrodo de quinhidrona, 252
Electrodo de vidrio, 254
Electrodos de iones específicos, 261
Electrólisis, 238
reacciones de, 238
Electrólisis de potencial controlado, 245
Electrólito de apoyo, 278
Eliminación de un constituyente, 128
Emisión de rayos X, 328
Equilibrio simultáneo, 59
Equivalencia, punto de, definición del, 171
determinación del pH en el punto de, 171
Error absoluto, 3
determinado, 2
de rechazo, 5
relativo, 3
Errores casuales, 2
Errores instrumentales, 2
Errores de método, 2
Errores personales, 2
Errores, tipos de, 2
Espectrofotometría de precisión, 302
Espectrofotómetros, 296

Espectrometría de masa, aplicaciones de, 342
principios de, 338
Espectroscopía de emisión, 316
Estadística de conteo, 354
Exactitud de un valor, 3

Factor gravimétrico, 108
Factor químico, 108
Faraday, 240
Ferricianuro de potasio, peso equivalente del, 193
Fluorescencia, 321
Fluorescencia de los rayos X, 328
Formato, titulación del, 201
Formación de iones complejos, separaciones por medio de la, 78
Formiato de sodio, titulación del, 201
Fórmula de dispersión de Hartmann, 317
Fórmula de la ecuación cuadrática, 56
Fórmula empírica, cálculo de la, 135
Fórmula química, significado matemático de la, 24
Fórmulas, cálculos basados en, 24
Fórmulas moleculares, cálculo de las, 132
Fosforescencia, 321
Fotometría de la flama, 313
Fotómetros de filtro, 296

Gases, leyes de los, 392
Gravedad específica, tablas de, 469
Grupos funcionales, determinación de los, 405

Hidrólisis, cálculo del grado de, 177

Indicadores, absorción, 224
análisis con dos, 181
propiedades de los, 169
tabla de, 170
Indicadores de adsorción, 224
Introducción de un constituyente, 128
Ion gramo, 25
Ion hidrógeno, concentración de cambio en la, durante la titulación, 171
Ion hidronio, 52
Iones complejos, constantes de disociación de, 63
Ionización de ácidos, bases y sales, 15

Instrumentos de medición, calibración de los, 142

Joule, 242

Kilocaría, 39

Ley de Avogadro, 393
Ley de Beer, 295
Ley de Beer-Lambert, 295
Ley de Bouguer, 294
Ley de Boyle, 392
Ley de Charles, 392
Ley de Dalton, 393
Ley de las distribuciones, 374
Ley de Gay-Lussac, 393
Ley de Hess, 39
Ley de Lambert, 295
Ley de Ohm, 238
Ley de las proporciones definidas, 107
Leyes de Faraday, 239
Litro, 142
Logaritmos, tabla de, 484
uso de, 11

Manganeso, determinación de, en acero, 199
Mediciones, rechazo de, 5
Medidas, de precisión, 3
Método de la adición estándar, 284
Método del clorato para el manganeso, 200
Método estándar interno, 284
Método de evolución para el azufre, 214
Método de Kjeldahl para el nitrógeno, 160
Método de Liebig para el cianuro, 229
Método de Mohr para los haluros, 224
Método de las oscilaciones, 101
Método del persulfato para el manganeso, 201
Método de sustitución, 103
Método de Volhard para los haluros, 225
para el manganeso, 200
para la plata, 224
Métodos de absorción, 294
Métodos de absorción de gases, 395
Métodos de combustión en análisis gaseosos, 396
Métodos de combustión gaseosa, 396

Métodos cromatográficos, 379
Métodos electrolíticos, 238
Métodos electroquímicos, 237
Métodos de emisión, 313
Métodos especializados, 353
Métodos de extracción, 374
Métodos gravimétricos indirectos, 123
Métodos de neutralización, 146
Métodos ópticos de análisis, 296
Métodos de oxidación-reducción, 190
Métodos potenciométricos, 238
Métodos por precipitación, 224
Métodos radioquímicos, 354
Métodos con rayos X, 326
Métodos redox, 190
Métodos térmicos, 364
Métodos volumétricos indirectos, 160
Mezclas ácidas, titulación acidimétrica, 171
Mezclas arsenito-arsenato, titulación de las, 215
Mezclas de carbonato, titulación de las, 180
Mezclas, determinación volumétrica de los componentes en, 165
Mezclas de fosfatos, titulación de, 187
Mezclas reactivas, concentración de las, 117
Miliequivalentes, conversión de datos en, 155
Mililitro, 142
Milimole, 25
Minerales, composición de los, 478
Mole, 25
Monograma para cálculos de óleum, 120
Movilidad de los iones, 269
Movilidades, tabla de, 269
Muestra en peso como factor, 113

Níquel, determinación volumétrica del, 230
Nitrógeno, método de Kjeldahl para el, 160
Nomogramas, 13, 43
Normalidad, ajuste de la, 150
definición de la, 33
determinación de la, 153
de soluciones mezcladas, 149
relación de, a volumen, 152
Número de Avogadro, 393
Número de oxidación, 18

Ohm, 242
Oleum, composición de las mezclas de, 118
titulación del, 166
Operaciones matemáticas, 2
Orden de las reacciones, 43
Oxidación, 190
Oxidación, reducción, relación de la corriente a la, 82
Oxidimetría, 190
Oxina, uso de la, en procesos de bromato, 221

Par homólogo, 317
Permanganato de potasio, peso equivalente del, 194
Permanganato, titulaciones del, en soluciones neutras, 200
Peróxido de hidrógeno, peso equivalente del, 193, 194
Pesada, métodos de, 102
Pesas, calibración de, 103
Peso, conversión en el vacío, 101
Peso equivalente, 32
Peso equivalente gramo, 32
Peso fórmula, 24
Peso miliequivalente, 32
Peso molecular gramo, 24
Pesos atómicos, cálculo de los, 112
tabla de, 483
Pesos equivalentes, en métodos complejométricos, 229
en métodos de neutralización, 146
en métodos de precipitación, 224
en métodos redox, 190
Pesos fórmula, tabla de, 479
Pesos moleculares, tabla de, 479
Polarimetría, 350
Polarímetros, 351
Polarización, 243
Porcentaje de pureza, cálculo del, a partir de valores de titulación, 158
Porcentajes analizados, cálculos a partir de, 128
Porcentajes, cálculo de, 109
cálculos a partir de, 128
Potencial de descomposición, 243
Potencial del electrodo, 82
Potencial del electrodo estándar, 82
Potencial de semionda, 279
Potenciales de electrodo, cálculo de los, a partir de otros potenciales de electrodo, 88

cálculo de la constante de equilibrio a partir de, 92
relación con las concentraciones, 88
tabla de, 475
Potenciales formales, 85
Potenciales redox, 82
Potenciales de semicelda en el punto de equivalencia redox, 256
Precipitación fraccionada, 71
Precipitaciones del sulfuro de hidrógeno, control de acidez en las, 77
Precisión de un valor, 3
convencionalismo con respecto de los, 8
Presión de vapor, corrección por, 393
Presiones de vapor, tabla de, 468
Principio de Le Chatelier, 58
Principio polarográfico, 278
Problemas diversos, análisis cualitativo, 430
análisis cuantitativo, 434
Problemas numéricos, convencionalismos con respecto a, 8
Problemas, respuesta a los, 455
Procedimientos inorgánicos, aplicación de, a las determinaciones orgánicas, 405
Procedimientos polarográficos, 281
Proceso del bromato, 221
Proceso del cerato, 203
Proceso del dicromato, 202
Proceso del sulfato cérico, 203
Proceso del yodato, 220
Procesos de oxidación-reducción, cálculos, 194
Procesos del permanganato, 197
Procesos redox, cálculos de los, 195
Procesos yodimétricos, 212
Producto de solubilidad, 67
Productos de solubilidad, tabla de, 474
Propiedades físicas a partir de datos espectrofotométricos, 303
Punto de congelación, abatimiento del, 133
Punto de ebullición, elevación del, 133
Punto final, 171
Punto neutral, 171

Química Analítica, divisiones de la, 2

Reacciones de alto orden, 47
Reacciones endotérmicas, 39
Reacciones exotérmicas, 39
Reacciones de primer orden, 43
Reacciones Redox, cálculos de la magnitud, 91
Relación de la corriente con las, 82
Reacciones de segundo orden, 45
Reacciones de oxidación-reducción, cálculo del grado de las, 91
Reactivos quelatos, 231
Reactivos quelatos orgánicos, 231
Rechazo de mediciones, 5
Reducción, 190
Reemplazamiento isomórfico, 136
Refractometría, 349
Refractómetro de Abbe, 349
Refractómetro de inmersión, 350
Regla de cálculo, uso de la, 12
Relaciones de combustión gaseosa, 397
Relaciones volumétricas, 31
Resonancia magnética nuclear, 333
Respuestas a los problemas, 456
Resultado, grado de seguridad de un, 3
Retro-fem, 243

Semicelda, 82
Semicelda de calomel, 251
Sensibilidad de un balanceo, 100
Separaciones electrolíticas, 244
Smith, J. L. método para los álcalis, 123
Sobrepotencial, 243
Solución formal, 31
Solución molar, 31
Solución normal, 32
Solución reguladora, 56
Solución reguladora, separaciones basadas en la, 75
Soluciones, ajuste de, a la normalidad deseada, 151
métodos de estandarización de las, 153
Soluciones mezcladas, normalidad de las, 149
Soluciones reaccionantes, relación de las, 152
Sulfato ferroso, peso equivalente del, 191
Sulfuro de hidrógeno, peso equivalente del, 192
ionización del, 60

Temperatura normal, 142
Termogravimetría, 364
Tetraoxalato de potasio, peso equivalente del, 192

Tiosulfato de sodio, peso equivalente del, 193
usos del, en las titulaciones, 212
Titulaciones de álcalis mezclados, con dos indicadores, 180
Titulaciones de alta frecuencia, 274
Titulaciones amperimétricas, 283
Titulaciones conductométricas en acidimetría, 269
aparatos para las, 273
análisis general de las, 268
en precipitometría, 272
en redoximetría, 272
Titulaciones coulombimétricas, 289
Titulaciones con doble indicador, 181
Titulaciones con dos indicadores, 181
Titulaciones fotométricas, 300
Titulaciones no acuosas acido-básicas, 254
Titulaciones potenciométricas en acidimetría, 251
en precipitometría, 260
en redoximetría, 255
Titulaciones termométricas, 365
Trazadores radiactivos, aplicación de los, 357
Tubos de Nessler, 296

Vacío, conversión en peso en el, 101
Valor del hierro, 202
Valor de la mediana, 5
Valor medio, 4
Valor pH, cálculo del, en el punto de equivalencia, 171
cambio del, durante la titulación, 171
definición del, 52
Valor pOH, 53
Vapor de agua, corrección por, 393
Velocidad de reacción, efecto de los catalizadores en la, 47
efecto de la concentración en la, 43
efecto de la temperatura en la, 47
Vida media, 45, 356
Volt, 242
Volumen verdadero, cálculo del, 142
Volumen de reactivo, cálculo del, 115
relación con la normalidad, 152
relación con el porcentaje, 163
Volúmenes de titulación, relación de los, con la composición, 184

Watt, 242
Williams, método de, para el manganeso, 200

Yodo, peso equivalente del, 194
usos del, en titulaciones, 212

Zinc, determinación volumétrica del, 231